

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Contribución al estudio del equilibrio líquido-líquido en
sistemas cuaternarios**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Daniel Prats Rico

DIRECTOR:

Francisco Ruiz Bevia

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322348140

T1

66.0

PRA

CONTRIBUCION AL ESTUDIO
DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO
EN SISTEMAS CUATERNARIOS

L 16275998

i 34778925

MEMORIA que para optar al grado de
Doctor en Ciencias - Química Industrial presenta
DANIEL PRATS RICO

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro33652.....

MADRID, ENERO 1981

A mi mujer

A mis padres

AGRADECIMIENTO

En primer lugar y muy especialmente, quiero agradecer al Dr. D. Francisco Ruiz Beviá la dirección, consejos, apoyo e inestimable ayuda, que en todo momento me ha prestado a lo largo de esta investigación.

Debo mencionar también a todos mis compañeros de Departamento, por la desinteresada colaboración que me han brindado durante estos años, ante cualquier problema.

Finalmente, expreso mi reconocimiento, por haber aceptado la Ponencia de la presente Memoria, a mi profesor Dr. D. Enrique Costa Novella.

I N D I C E

	<u>Pág.</u>
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	3
2.1 REVISION DE LOS SISTEMAS CUATERNARIOS ESTUDIADOS EXPERIMENTALMENTE	5
2.2 LA REPRESENTACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO DE SISTEMAS DE CUATRO COMPONENTES	7
2.2.1 <u>REPRESENTACION ESPACIAL</u>	7
2.2.1.1 <u>Representación tetraédrica regular</u>	8
2.2.1.2 <u>Representación prismática</u>	14
2.2.1.3 <u>Representación sobre un tetraedro trirectángulo</u> ...	18
2.2.2 <u>REPRESENTACION EN FIGURAS PLANAS</u>	20
2.2.2.1 <u>Superficie de solubilidad</u>	21
2.2.2.2 <u>Representación de las rectas de reparto</u>	28
2.3 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LOS DATOS DE EQUI- LIBRIO DE SISTEMAS CUATERNARIOS	34
2.3.1 <u>SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD</u>	34
2.3.2 <u>DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LAS RECTAS DE REPARTO</u>	37
2.4 PREDICCION DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO EN SISTEMAS CUATERNARIOS	39
2.4.1 <u>CORRELACIONES EMPIRICAS</u>	40
2.4.1.1 <u>Correlación de Prince</u>	40
2.4.1.2 <u>Correlación de Henty</u>	41
2.4.1.3 <u>Correlación de Brancker, Hunter y Nash</u>	42
2.4.1.4 <u>Correlación de Chang y Moulton</u>	43

	<u>Pág.</u>
2.4.2 <u>METODOS TERMODINAMICOS</u>	45
2.5 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION	48
3. MATERIALES Y METODOS	51
3.1 PRODUCTOS QUIMICOS UTILIZADOS	52
3.2 METODOS EXPERIMENTALES	62
3.2.1 <u>SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD</u>	62
3.2.1.1 <u>Elección de los planos de intersección con la</u> <u>superficie de solubilidad</u>	62
3.2.1.2 <u>Procedimiento experimental</u>	63
3.2.2 <u>RECTAS DE REPARTO</u>	66
3.2.2.1 <u>Selección de las mezclas globales iniciales</u>	66
3.2.2.2 <u>Obtención y separación de las fases conjugadas</u> ...	67
3.2.2.3 <u>Análisis de las fases conjugadas</u>	69
4. RESULTADOS Y DISCUSION	74
4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES	75
4.1.1 <u>ELECCION DE LOS METODOS DE REPRESENTACION</u> <u>DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO</u>	75
4.1.1.1 <u>Representación de la superficie de solubilidad</u>	76
4.1.1.2 <u>Representación de las composiciones en equilibrio.</u>	79
4.1.2 <u>PRESENTACION Y CORRELACION DE RESULTADOS</u> <u>EXPERIMENTALES</u>	84
4.1.2.1 <u>Sistema AGUA-ACETONA-ACIDO ACETICO-</u> <u>-CLOROFORMO</u>	86
4.1.2.2 <u>Sistema AGUA-ACETONA-ACIDO PROPIONICO-</u> <u>-CLOROFORMO</u>	121

4.1.2.3 <u>Sistema AGUA-ACETONA-1 PROPANOL-</u> <u>-1 BUTANOL</u>	135
4.1.2.4 <u>Sistema AGUA-ACETONA-1 PROPANOL-</u> <u>-2 BUTANONA</u>	169
4.2 VERIFICACION DE LOS METODOS EMPIRICOS DE PREDIC- CION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO EN SISTEMAS CUATERNARIOS	203
4.2.1 <u>METODO DE CHANG Y MOULTON</u>	204
4.2.2 <u>METODO DE BRANCKER, HUNTER Y NASH</u>	207
4.2.2.1 <u>Predicción de la superficie de saturación</u>	208
4.2.2.2 <u>Predicción de las rectas de reparto</u>	221
5. CONCLUSIONES	228
6. APENDICES	232
APENDICE 1. SISTEMAS CUATERNARIOS ESTUDIADOS EXPE- RIMENTALMENTE, ENCONTRADOS EN LA BIBLIO- GRAFIA	233
1.1 SISTEMAS CON DOS FASES LIQUIDAS	234
1.2 SISTEMAS CON TRES FASES LIQUIDAS	264
APENDICE 2. METODOS DE CALCULO GEOMETRICO EMPLEADOS EN LA PRESENTE INVESTIGACION	268
2.1 CALCULO DE LAS COORDENADAS DE UN PUNTO PERTE- NECIENTE A UN PLANO QUE ES PERPENDICULAR A UNA ARISTA DEL TETRAEDRO	268
2.2 METODOS PARA CALCULAR LAS RECTAS DE REPARTO CUATERNARIAS APLICANDO LAS PREDICCIONES GEO- METRICAS DE BRANCKER, HUNTER Y NASH	299
2.2.1 Método de cálculo admitiendo que se cumplen los dos supuestos de predicción de Brancker, Hunter y Nash.	300
2.2.2 Método de cálculo para el caso que no se verifique la predicción relativa a la superficie de solubilidad	304
BIBLIOGRAFIA	306

1 . R E S U M E N

En el presente trabajo se realiza una revisión de los distintos aspectos relacionados con el equilibrio líquido-líquido en sistemas cuaternarios. Se presentan de forma ordenada los distintos métodos para la representación, correlación, obtención experimental y predicción de datos de equilibrio. Paralelamente, se realiza la recopilación bibliográfica y revisión de todos los sistemas cuaternarios que han sido determinados experimentalmente por otros autores, presentando un resumen para cada uno de ellos, en el que se contemplan los datos aportados y su tratamiento.

Por otra parte, se determinan experimentalmente los datos de equilibrio de cuatro sistemas cuaternarios:

Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo

Agua-Acetona-Acido Propiónico- Cloroformo

Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol

Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona

Para todos ellos se determina la superficie de solubilidad, analizando distintos planos ternarios y cuaternarios que intersectan la región heterogénea. Las rectas de reparto se determinan para los mismos sistemas citados excepto el formado por Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo. La elección de las mezclas globales iniciales en la zona heterogénea, se hace de modo que caractericen completamente cada sistema.

Además, se hace una selección de los métodos más apropiados para -

representar los datos de equilibrio relativos a la superficie de saturación y a las fases conjugadas. En este último caso, se propone el uso de nuevas representaciones gráficas que permiten resolver adecuadamente los problemas típicos de utilización de los datos de equilibrio.

Finalmente, se hace un estudio crítico sobre la aplicación de correlaciones geométricas de predicción del equilibrio líquido-líquido cuaternario, a los sistemas estudiados en este trabajo y a otros sistemas cuaternarios determinados por otros autores.

2 . INTRODUCCION

El equilibrio entre fases líquidas y sus límites de solubilidad son datos imprescindibles para el diseño del equipo de extracción.

Comparativamente, el equilibrio líquido-líquido recibe mucha menos atención en la literatura que el equilibrio líquido-vapor, sobre todo, cuanto mayor es el número de componentes que entran a formar parte de un sistema. En un reciente trabajo, Sorensen y col. (1979a), informan que están preparando la publicación en DECHEMA Chemistry Data Series, de una colección de datos de equilibrio líquido-líquido en sistemas cuaternarios; en la citada publicación sólo figurarán 23 mezclas cuaternarias. Por otra parte, los textos que tratan específicamente el equilibrio líquido-líquido, como los publicados por Treybal (1963) y Francis (1963), son relativamente antiguos y, en ellos, se encuentra poco desarrollado el tratamiento del equilibrio cuaternario.

Los sistemas líquidos de cuatro componentes que puedan tener interés industrial se pueden dar en dos casos en la extracción líquido-líquido: (1) - cuando la mezcla que contiene el soluto a separar está formada por más de dos sustancias; (2) cuando, para conseguir una buena separación, es preciso utilizar una mezcla de disolventes.

Con el fin de establecer el estado actual de los distintos aspectos relativos al comportamiento de los sistemas líquidos cuaternarios y concretar los objetivos de la presente investigación, se ha planteado una revisión bibliográfica con un doble sentido: por una parte, la recopilación de todos los sistemas cuaternarios que se han determinado experimentalmente, estudiando en cada caso la forma y tipo de sistema, así como los datos experimentales que se aportan y su representación y correlación; por otra parte, una revisión del tratamiento que, distintos textos y publicaciones dan al equilibrio líquido-líquido cuaternario, en los aspectos relacionados con su forma de representación, obtención y correlación de datos experimentales y, su predicción.

2.1 REVISION DE LOS SISTEMAS CUATERNARIOS ESTUDIADOS EXPERIMENTALMENTE

Con el fin de disponer de toda la información relativa al equilibrio líquido-líquido en sistemas cuaternarios, se ha hecho una exhaustiva recopilación bibliográfica de sistemas cuaternarios de dos y tres fases líquidas. En el Apéndice 1 se presenta un resumen de cada uno de los sistemas encontrados. Los compuestos que forman las distintas mezclas cuaternarias son agua y sustancias orgánicas. Se han localizado un total de 44 sistemas de dos fases líquidas y 7 sistemas de tres fases líquidas. En cada resumen se describen cuales son los datos y temperaturas de equilibrio, así como el interés particular de cada estudio (de tipo teórico o de aplicación industrial) y, en su caso, las representaciones y correlaciones que se aplican a los datos de equilibrio. Para un grupo de sistemas se hace también una representación gráfica cuantitativa, construida con los datos de solubilidad aportados por los autores, al objeto de visualizar adecuadamente la forma y tamaño de la región heterogénea

De las mezclas que se separan en dos fases líquidas, un total de 35 son acuosas. La mayoría de los sistemas se han estudiado para disponer de los datos de equilibrio necesarios para el diseño del proceso industrial en el que intervienen, si bien, 16 de los sistemas recopilados se han estudiado sólo con fines teóricos, relacionados con distintos aspectos del equilibrio cuaternario. Un total de 21 equilibrios se determinan a 25 °C.

Unicamente para 4 sistemas se presentan resultados que permiten obtener, mediante interpolación, o bien, utilizando métodos de cálculo gráfico, las composiciones en equilibrio para toda la región heterogénea. Estos son :

Con un único par parcialmente miscible

ACIDO ACETICO-CLOROFORMO-ACETONA-AGUA, Estudiado por -

Brancker y col. (1940), para el que se dan unas correlaciones gráficas que permiten calcular la composición de las fases conjugadas a partir de los datos de equilibrio ternarios.

Con dos pares de compuestos parcialmente miscibles

AGUA-BENCENO-ISOVALERIATO DE ETILO-ETANOL, estudiado por Chang y Moulton (1953), para el que se presentan los datos en forma gráfica que permite la adecuada interpolación.

BENCENO-ACIDO ACETICO-TETRACLORURO DE CARBONO-AGUA estudiado por Prince (1954) y , Prince y Hunter (1957), para el que se dan correlaciones gráficas y empíricas de datos de equilibrio ternarios y cuaternarios.

AGUA-METANOL-p XILENO-METILESTER DE AC. p TOLUOLICO, estudiado por Havel y Andrle (1961), que presentan los resultados en la misma forma propuesta por Chang y Moulton (1953).

Los sistemas que se separan en tres fases líquidas han sido fundamentalmente estudiados con fines teóricos. Su análisis es mucho más complicado que el de los sistemas con dos fases líquidas. La mayoría de los estudios se refieren únicamente , a la zona trifásica, caracterizandose su forma y dimensiones.

2.2 LA REPRESENTACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO DE SISTEMAS DE CUATRO COMPONENTES .

2.2.1 REPRESENTACION ESPACIAL

En el equilibrio líquido-líquido la influencia de la presión se puede considerar despreciable siempre que ésta sea moderada, quedando como variables las composiciones y la temperatura . En un sistema con los cuatro componentes A, B, C y D, las variables a representar son cuatro : X_A , X_B , X_C y T , o sea, tres concentraciones y la temperatura . Por tanto, el diagrama - temperatura-composición de un sistema cuaternario debe ser representado en una figura con cuatro dimensiones . Debido a la dificultad de la geometría cuatro-dimensional, la representación del equilibrio se suele hacer a temperatura constante, con lo que serán necesarias tres coordenadas para definir completamente las composiciones de cada fase .

Las tres coordenadas independientes necesarias se dan en distintos cuerpos espaciales que se toman como modelo para representar el equilibrio . Los modelos espaciales más utilizados son el tetraedro regular, el prisma triangular y el tetraedro trirectángulo .

2.2.1.1 Representación tetraédrica regular

El modelo más comunmente utilizado es un tetraedro equilátero en el que los vértices representan los componentes puros A, B, C y D, las aristas representan los seis sistemas binarios A-B, A-C, A-D, B-C, B-D y C-D, las caras triangulares representan los cuatro sistemas ternarios A-B-C, A-B-D, A-C-D y B-C-D, y finalmente, el interior del tetraedro representa el sistema - cuaternario A-B-C-D (figura 2.1) .

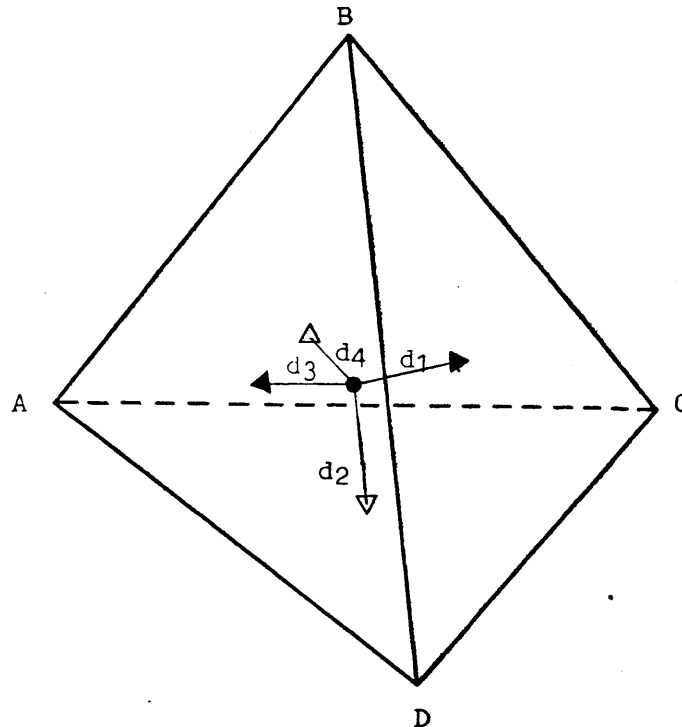


FIGURA 2.1 Tetraedro regular

El tetraedro regular tiene la propiedad de que la suma de las distancias desde un punto interior del mismo a cada una de las cuatro caras es siempre constante e igual a la altura trazada desde cualquier vértice a la cara opuesta .- Si la altura del tetraedro se hace igual al 100% del componente del vértice desde el que se traza (en cualesquiera unidades : peso, volumen, etc.), se deduce que

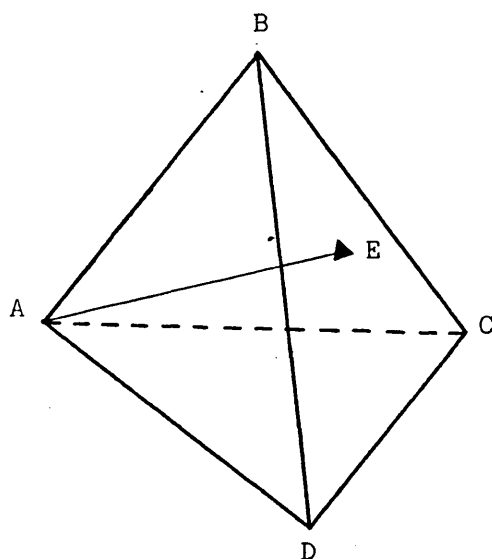
la composición de un punto cuaternario viene definida por las distancias a las caras desde ese punto. Así, en la figura 2.1, la longitud d_1 da la proporción de A, d_2 la de B, d_3 la de C y d_4 la de D. Teniendo en cuenta que la suma de las distancias es constante, se deduce que de las cuatro sólo hay tres independientes que son las tres coordenadas necesarias para representar las composiciones cuaternarias a temperatura constante.

Otra propiedad del tetraedro regular es que las líneas dibujadas desde un punto interior paralelas a cuatro aristas del tetraedro, de tal modo que intersecten con cada una de las caras, tienen una longitud total igual a una de las aristas del tetraedro. De esta forma, haciendo la longitud de la arista igual al 100%, es también posible representar la composición de un punto por la longitud de cada línea paralela a las aristas, de forma similar a como se ha expuesto con las alturas.

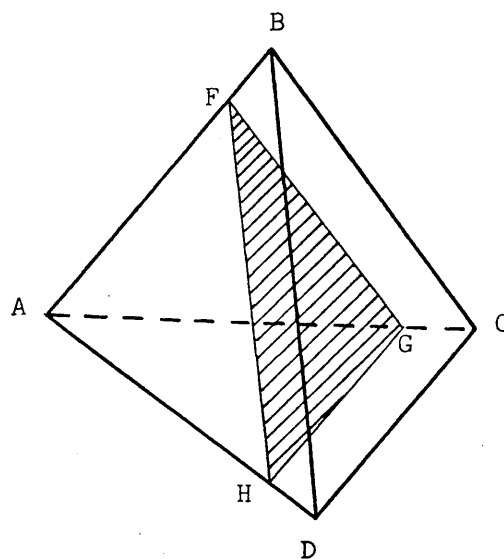
Son interesantes otras propiedades geométricas de la representación tetraédrica regular (Prince (1966)):

1. Los puntos sobre cualquier línea dibujada desde un vértice a la cara opuesta, representan mezclas en las que la relación de los componentes de dicha cara permanece constante. Así, en la figura 2.2(a) la línea A E tiene un contenido de A variable pero una relación fija $X_B : X_C : X_D$.
2. El lugar geométrico en el que la concentración de un compuesto es constante, está situado en planos paralelos a la cara del tetraedro opuesta al compuesto que se trate. En la figura 2.2(b) el plano FGH tiene una proporción de A constante.
3. Todos los puntos sobre un plano que contenga una arista representan el lugar geométrico en el que se mantiene constante la relación entre los dos compuestos no incluidos en la arista. En la figura 2.2(c), en el plano ABJ se cumple $X_C : X_D = \text{constante}$.

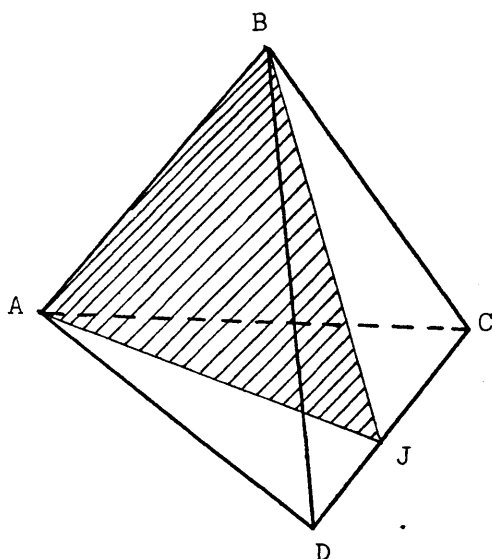
4. Los planos que se originan en un vértice y tienen el lado opuesto paralelo a una arista, contienen los puntos en los que se mantiene simultáneamente constante la relación entre los componentes - de las aristas que corta . Así en la figura 2.2(d), los puntos del plano AJK tienen $X_B : X_D$ y $X_C : X_D$ constantes .



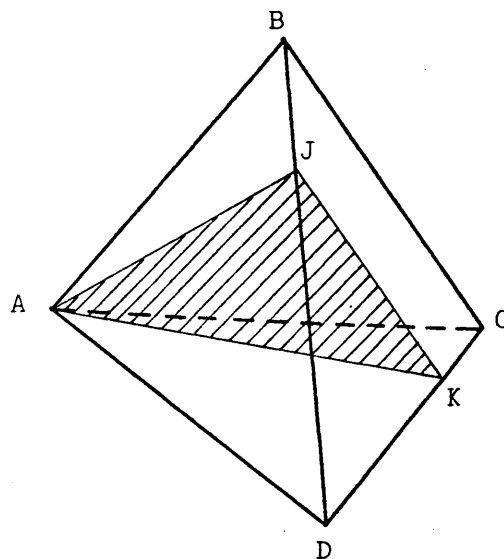
(a) $X_B : X_C : X_D$ constante



(b) X_A constante



(c) $X_C : X_D$ constante



(d) $X_B : X_D$ y $X_C : X_D$ const.

FIGURA 2.2 Propiedades geométricas del tetraedro regular

Un sistema cuaternario está compuesto tal como se ha descrito, - por seis pares binarios y cuatro sistemas ternarios . Dependiendo de la solubilidad mútua entre los distintos componentes se pueden dar combinaciones que vayan desde sistemas con un solo par inmiscible, hasta sistemas con los seis pares inmiscibles . Para la mayoría de los casos prácticos de extracción, los sistemas que ofrecen más interés son los que tienen uno o dos pares binarios parcialmente miscibles .

En los casos de un solo par parcialmente miscible, de los cuatro - sistemas ternarios que componen el cuaternario, dos de ellos son completamente miscibles y los otros dos presentan solubilidad parcial . Así, si en el sistema - A-B-C-D el par inmiscible es A-D, se forman dos sistemas ternarios A-B-D y A-C-D que presentan una zona de inmiscibilidad y que se clasifican del tipo 1, - según Treybal (1963), por contener un solo par parcialmente miscible .

La forma de los sistemas ternarios es la que se observa en el desarrollo del tetraedro que se hace en la figura 2.3.

El tramo RS es el que da la zona de miscibilidad parcial del par - A-D . Las curvas RP_1S y RP_2S son las que separan la zona homogénea de la heterogénea para los sistemas ternarios A-B-D y A-C-D respectivamente .- Estas curvas se llaman curvas binodales o curvas de solubilidad y cualquier mezcla representada en un punto interior a ellas se desdobla en dos fases cuyas composiciones se sitúan precisamente en la curva de solubilidad correspondiente . Una mezcla ternaria representada por M_1 se desdobla en dos fases conjugadas representadas por J y K . Análogamente M_2 se separa en L y N . Las rectas que unen las fases conjugadas, JK y LN , se llaman rectas de reparto y la zona de - heterogeneidad se puede imaginar llena de un número infinito de ellas, cuya pen^{diente} y longitud varía con la distancia al par inmiscible, haciéndose cada vez - más cortas cuando se acercan al vértice opuesto, hasta que se desvanecen en - un punto . El punto de confluencia no suele coincidir con el máximo de las curvas de solubilidad y se denomina punto crítico o punto de pliegue (P_1 en el ternario -

A-B-D y P_2 en el A-C-D) . En este punto se forman dos capas de densidad y composición idénticas .

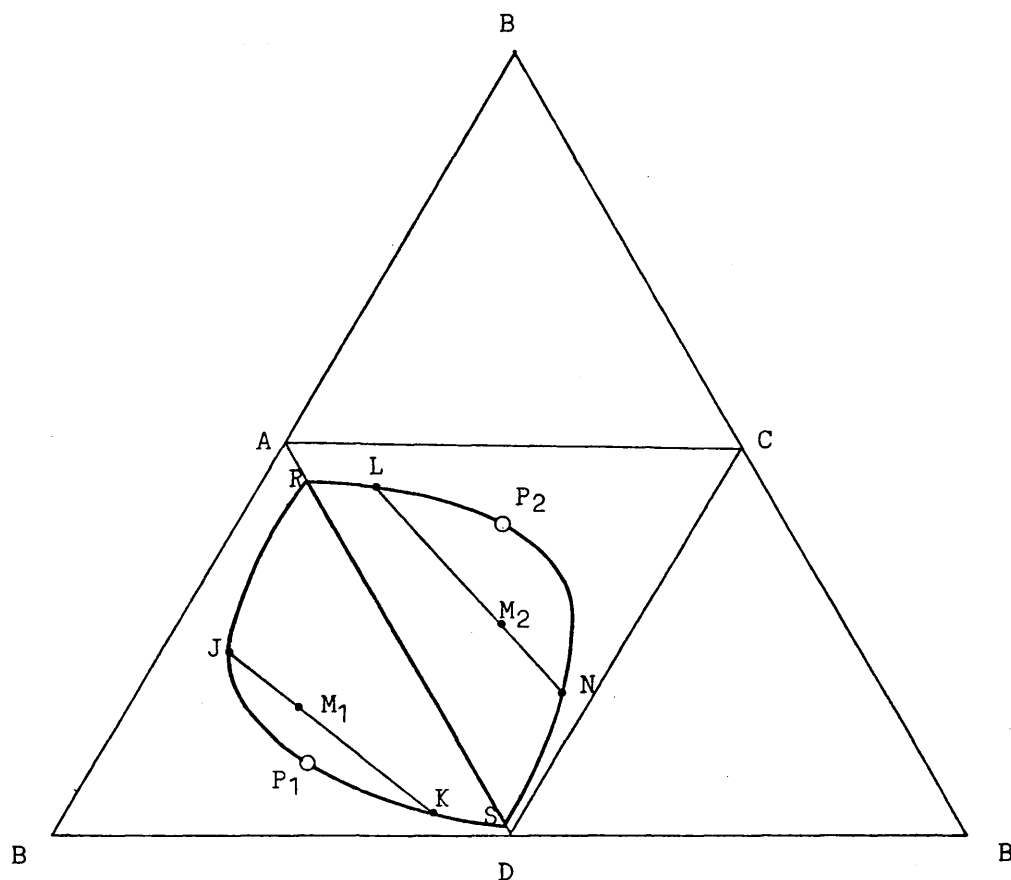


FIGURA 2.3 Desarrollo del tetraedro. Sistemas con un solo par de compuestos parcialmente miscibles

Cuando se considera el sistema cuaternario, figura 2.4, la zona - bifásica que representaba una determinada área en los sistemas ternarios, se lo caliza en un determinado volumen en forma de cuña en el interior del tetraedro - (zona sombreada). Las zonas homogénea y heterogénea están separadas por una su perficie llamada superficie binodal o superficie de solubilidad . Una mezcla cu ternaria M , interior a la superficie de solubilidad se desdobra en dos fases con jugadas que están precisamente sobre la superficie de solubilidad . La recta que une las fases conjugadas, ST , es una recta de reparto cuaternario, pudiéndose imaginar toda la cuña heterogénea llena de estas rectas de reparto, que, como -

en los equilibrios ternarios, confluyen en puntos de pliegue o críticos . Estos puntos son infinitos para el sistema cuaternario y están situados en una determinada línea, $P_1 P_2$, que une los puntos de pliegue ternarios .

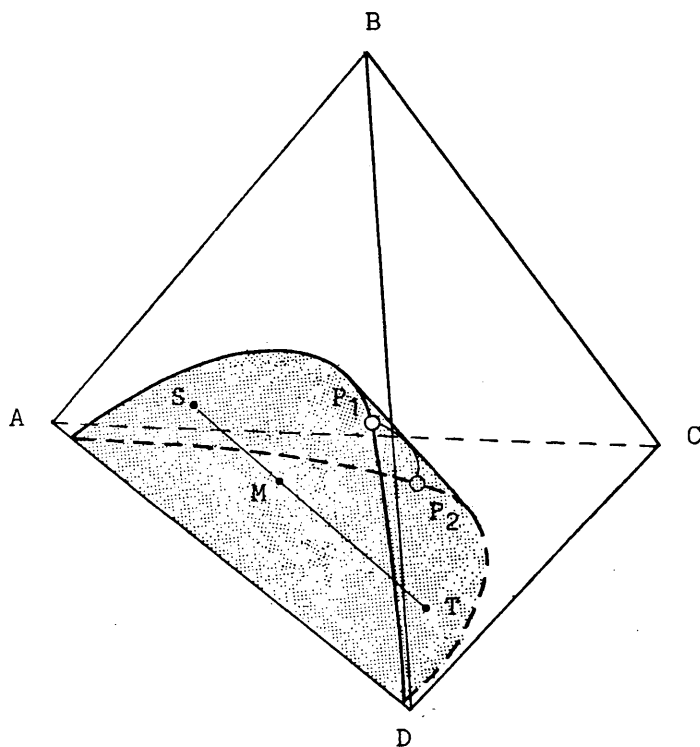


FIGURA 2.4 Representación tetraédrica. Sistema A-B-C-D con el par A-D parcialmente miscible

En los casos en los que el sistema cuaternario A-B-C-D contiene dos pares inmiscibles, por ejemplo A-D y C-D, se forman tres ternarios en los que se presenta zona bifásica tal como se aprecia en el desarrollo del tetraedro en la figura 2.5 . Los ternarios A-B-D y B-C-D son del tipo 1 mientras que el ternario A-C-D es del tipo 2 por contener dos pares binarios inmiscibles .

El sistema cuaternario representado en el tetraedro tiene una forma como la que se esquematiza en la figura 2.6, donde la región sombreada es la zona heterogénea .

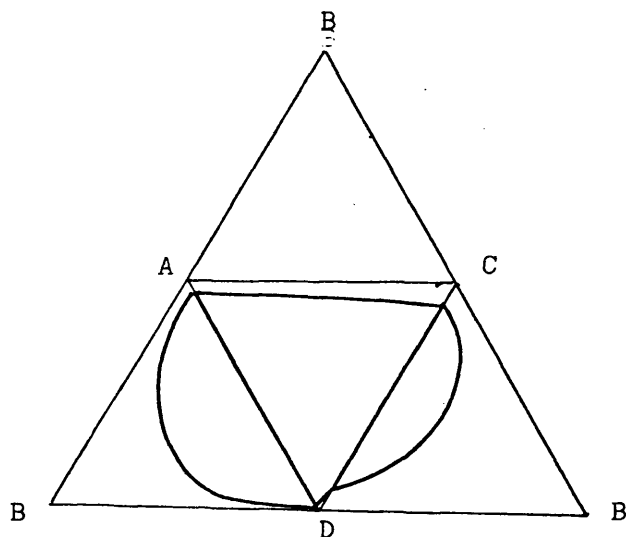


FIGURA 2.5 Desarrollo del tetredro. Sistemas con dos pares de compuestos parcialmente miscibles

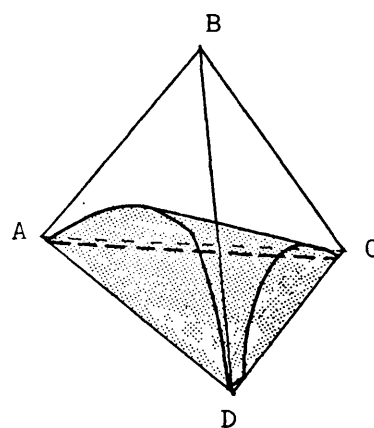


FIGURA 2.6 Representación tetraédrica sistema A-B-C-D con los pares A-D y C-D parcialmente miscibles

2.2.1.2 Representación prismática

Este modelo de representación se utiliza de dos maneras descritas por Brancker y col. (1941). En una de ellas se utiliza un prisma triangular equilátero recto en el que las dos caras ternarias representan los sistemas ternarios A-B-D y A-C-D respectivamente, y las caras rectangulares representan dos de ellas los ternarios A-B-C y B-C-D, mientras que la otra cara rectangular representa el binario A-D. (Figura 2.7).

Si se considera el prisma dividido en una serie infinita de planos

paralelos a las bases, como el S T U de la figura 2.7, cada uno de estos planos es un triángulo equilátero cuyos vértices representan dos de ellos los componentes A y D puros y el tercero la suma de B mas C que se encuentran en la relación dada por la altura a que está situado el plano, o sea $\%B/\%C = TC/TB$. Por la conocida propiedad de que la suma de las distancias desde cualquier punto interior de un triángulo equilátero a los lados, permanece constante e igual a la altura trazada desde cualquier vértice, cabe deducir que si se considera la altura como el 100% del componente desde el que se traza, las distancias trazadas desde un punto a las caras dan directamente la composición en función de los componentes de los vertices . Por tanto la composición de un punto P como el de la figura 2.7 puede venir definida por las distancias d_1 y d_3 que dan la proporción de A y D respectivamente, y por la altura a que está situado el triángulo al cual pertenece el punto P, de la que se deduce la relación $\%B/\%C$. Así pues, las tres coordenadas independientes que definen la composición de un punto son las distancias a las caras D B C D y A B C A y la altura.

Un sistema cuaternario A-B-C-D, con un único par inmiscible A-D presenta una forma como la que se esquematiza en la figura 2.8(a). Si los pares inmiscibles son dos, B-D y C-D, la representación tendría la forma de la figura 2.8(b)

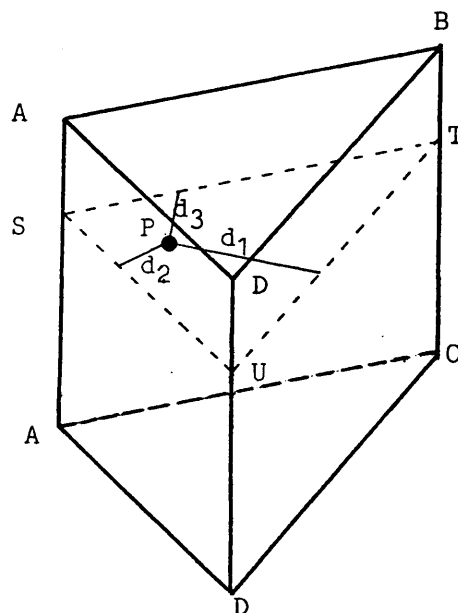
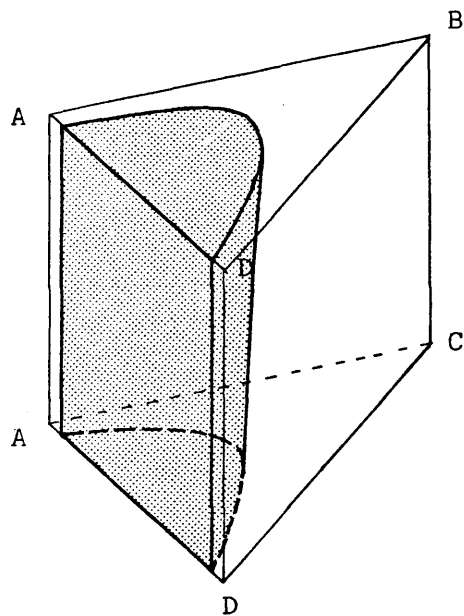
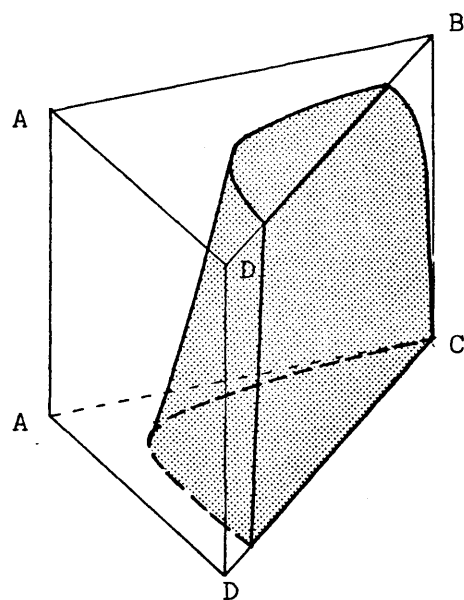


Figura 2.7 Prisma equilátero recto



(a) Sistema con el par A-D parcialmente miscible



(b) Sistema con los pares B-D y C-D parcialmente miscibles

Figura 2.8 Representación prismática

Otro modo de hacer la representación prismática es de forma que la base triangular inferior represente un sistema ternario, A-C-D en la figura 2.9, y la superior el cuarto componente del sistema cuaternario, B.

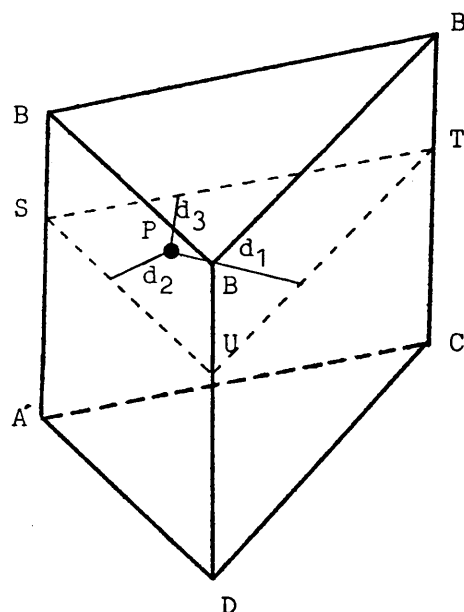


Figura 2.9 Prisma triangular equilátero

En esta representación, cualquier plano paralelo a las bases, como el S T U de la figura, tiene una concentración determinada del componente B que viene dada por la altura. La composición de un punto P vendrá definida por su altura, que da la concentración de B, y por dos de las distancias a las caras por ejemplo d_1 y d_2 , de las que se deduce %A y %C respectivamente. Así pues, las tres coordenadas independientes que definen la composición de un punto son su altura y la distancia a dos de las caras rectangulares.

Un sistema cuaternario con un único par parcialmente miscible tendría la forma que se esquematiza en la figura 2.10(a), mientras que si son dos los pares parcialmente miscibles su representación es como se indica en la figura 2.10(b)

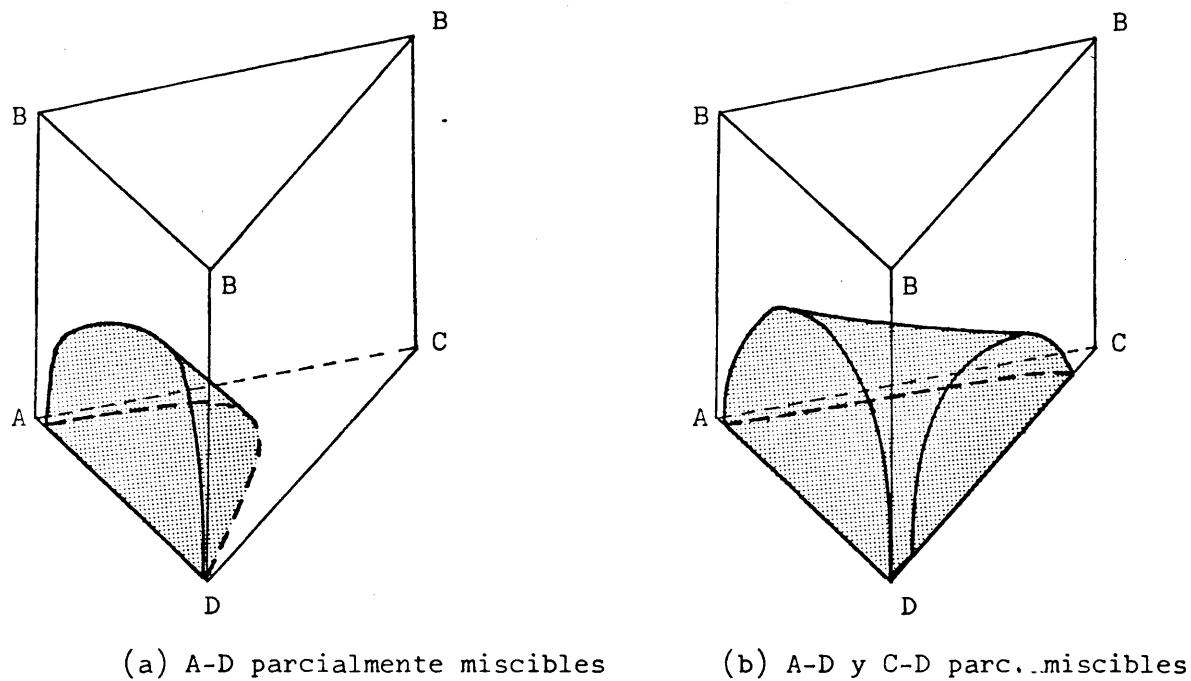


Figura 2.10 Representación en un prisma equilátero

2.2.1.3 Representación sobre un tetraedro trirectángulo

Al igual que en la representación tetraédrica regular, en el modelo del tetraedro trirectángulo, figura 2.11, cada vértice representa un componente puro, por lo que las aristas y caras ternarias tienen el mismo significado que en el tetraedro regular.

Este método fué propuesto por Wiegand (1943), teniendo la particularidad de que se puede elegir el vértice trirectángulo como origen de coordenadas cartesianas ordinarias.

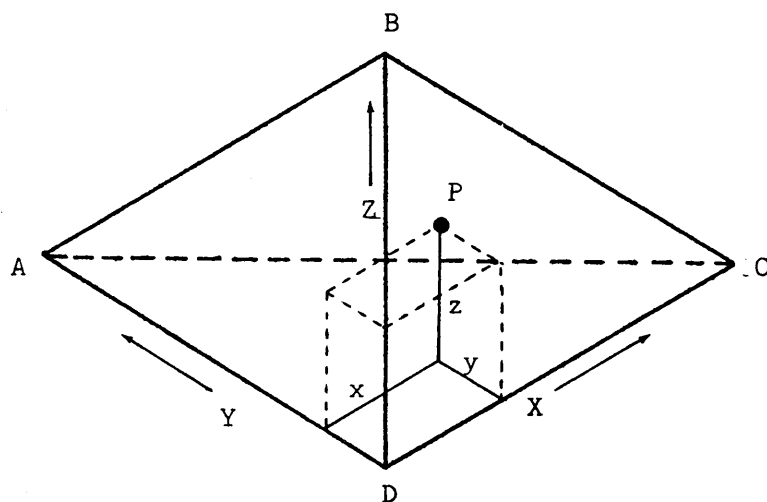


Figura 2.11 Tetraedro trirectángulo

Si se sitúan los ejes a lo largo de las aristas D A, D B y D C, tal como se indica en la figura 2.11, tomando su longitud igual al 100%, las coordenadas de un punto P interior dan directamente la proporción de A, B y C, obteniéndose la de D por diferencia a cien. Naturalmente, las tres coordenadas independientes que definen la composición de un punto son precisamente las coordenadas cartesianas del punto.

La forma que presentan los sistemas cuaternarios con un par y dos pares de compuestos parcialmente miscibles es la que se esquematiza en la figura 2.12.

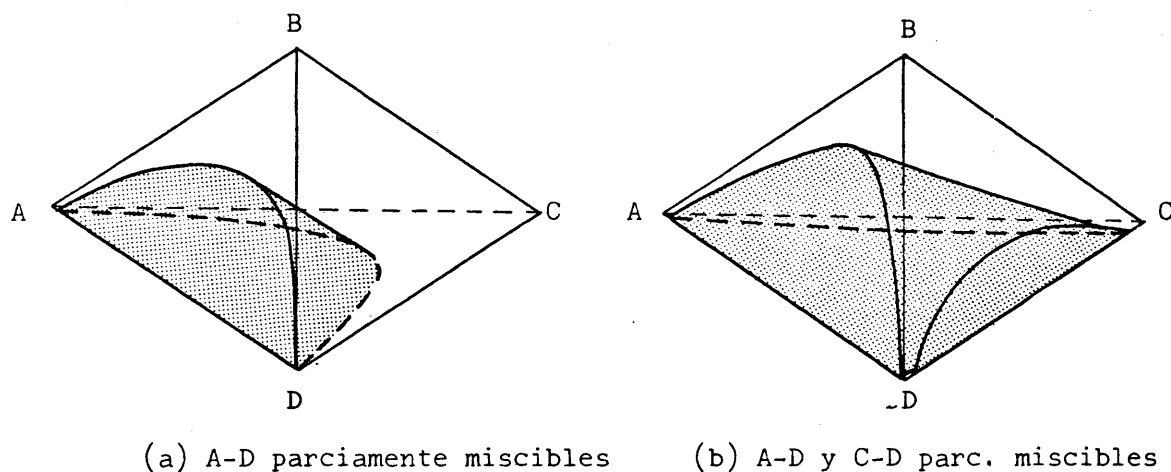


Figura 2.12 Representación en tetraedro trirectángulo

2.2.2 REPRESENTACION EN FIGURAS PLANAS

Para muchas aplicaciones prácticas o teóricas, el uso de figuras espaciales para representar el equilibrio cuaternario resulta complicado, debido a que se deben manejar coordenadas tridimensionales. Por este motivo la representación se hace también en gráficos planos.

El tipo de gráficos utilizados suele ser distinto cuando se representa la superficie de solubilidad que cuando se representan las fases en equilibrio. Normalmente para la superficie de saturación se utiliza un único gráfico, mientras que para las rectas de reparto se suelen usar un conjunto de figuras interrelacionadas entre sí.

2.2.2.1 Superficie de solubilidad

La superficie de solubilidad se suele representar en las proyecciones ortogonales de las figuras espaciales.

Naturalmente el uso de proyecciones hace que se pierda una dimensión respecto al modelo espacial, por lo que, si bien será posible encontrar la proyección de una mezcla cuaternaria a partir de su composición, no se podrá hacer directamente la transformación inversa, o sea conocida la proyección deducir la composición, a no ser que se disponga de mas de una proyección para un único punto, o bien un parámetro adicional que indique una condición restrictiva.

i) Proyecciones del tetraedro regular

Una proyección usada por diversos autores es la proyección ortogonal sobre una cara del tetraedro. Si el sistema representado en el tetraedro de la figura 2.4 se proyecta sobre la cara A C D se obtiene la figura 2.13(b). En la misma figura se representa la proyección de las curvas de solubilidad que provienen de la intersección de la superficie de solubilidad con planos para los que se mantiene constante la relación entre las concentraciones de B y C, tal como se esquematiza en la figura 2.13(a).

Para el punto P proyectado en la figura 2.13(b) se cumplen las condiciones:

$$d_1 = X_A + 1/3 X_D$$

$$d_2 = X_B + 1/3 X_D$$

$$d_3 = X_C + 1/3 X_D$$

Con estas tres condiciones la composición del punto esta indefinida pues las tres

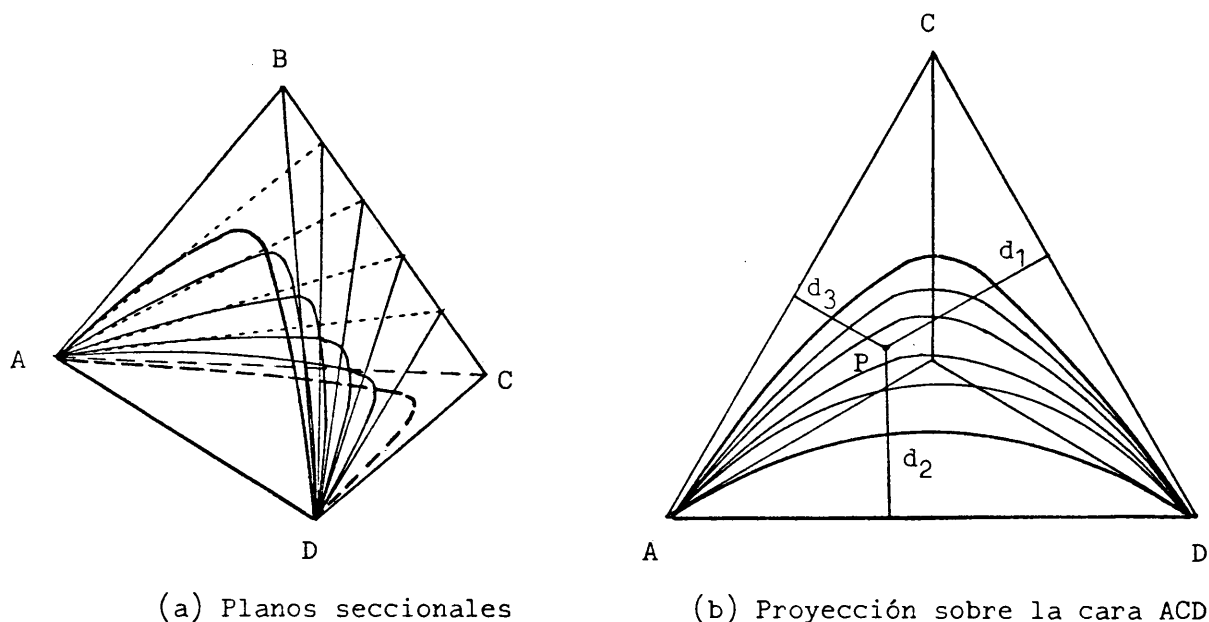


Figura 2.13 Proyección del tetraedro regular sobre una cara

ecuaciones no son independientes. Ahora bien, si el punto P pertenece a la superficie de solubilidad del sistema cuaternario, por interpolación entre las curvas de la superficie se puede encontrar otra condición (relación entre X_B y X_D) que permite definir la composición del punto.

Otra proyección del tetraedro de gran utilidad por utilizar coordenadas rectangulares, es la empleada por Cruickshank y col. (1950). Si el mismo sistema de la figura 2.4, con las secciones indicadas en la figura 2.13(a), se proyecta ortogonalmente sobre un plano que sea a la vez paralelo a las aristas BC y AD resulta el cuadrado BACD de la figura 2.14, donde las aristas BC y AD del tetraedro se transforman en las diagonales del cuadrado.

Si se toma el punto central, O, como origen de coordenadas y el lado del cuadrado igual a cien, las coordenadas de un punto P vienen dadas por:

$$x = (X_C - X_B) (\sqrt{2} / 2)$$

$$y = (X_A - X_D) (\sqrt{2} / 2)$$

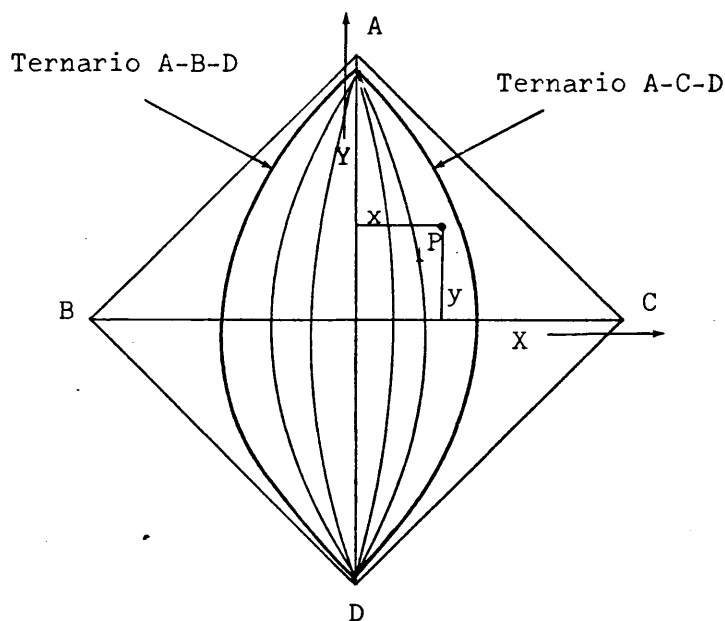


Figura 2.14 Proyección del tetraedro regular sobre un plano paralelo a las aristas AD y BC

La composición del punto se podrá conocer como en el caso anterior, únicamente si se impone la condición de que pertenezca a la superficie de solubilidad.

ii) Proyección del prisma equilátero recto

La representación prismática en sus dos modalidades esquematizadas en las figuras 2.7 y 2.9, se proyecta ortogonalmente sobre las bases triangulares.

El sistema representado en la figura 2.8(a) vendrá proyectado sobre cualquiera de sus bases por el triángulo representado en la figura 2.15, donde se reflejan también las curvas de solubilidad ternarias y las cuaternarias correspondientes a la intersección de la superficie de saturación con planos paralelos a las bases.

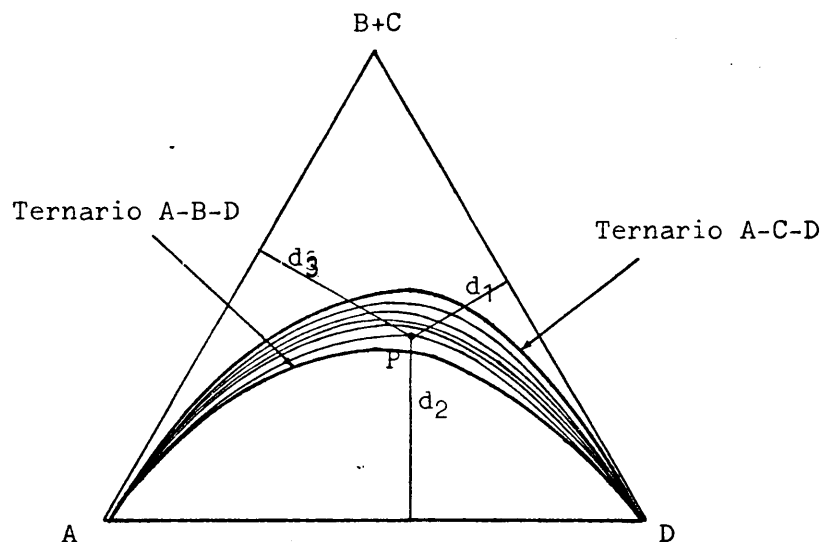


Figura 2.15 Proyección del prisma equilátero sobre una base

La proyección de un punto cuaternario se localiza muy fácilmente a partir de la proporción de los compuestos A y D que definen las distancias d_1 y d_3 . La composición del punto proyectado se determina, como en los casos anteriores, imponiendo la condición de que el punto pertenezca a la superficie de solubilidad.

El sistema de la figura 2.10(a) se proyecta sobre la base inferior resultando la figura 2.16. Las curvas provienen de considerar planos paralelos a la base, o sea con una proporción de B constante para cada plano.

La proyección de una mezcla representada por P viene definida en función de su composición por:

$$d_1 = 100 X_A / (100 - X_B)$$

$$d_2 = 100 X_C / (100 - X_B)$$

$$d_3 = 100 X_D / (100 - X_B)$$

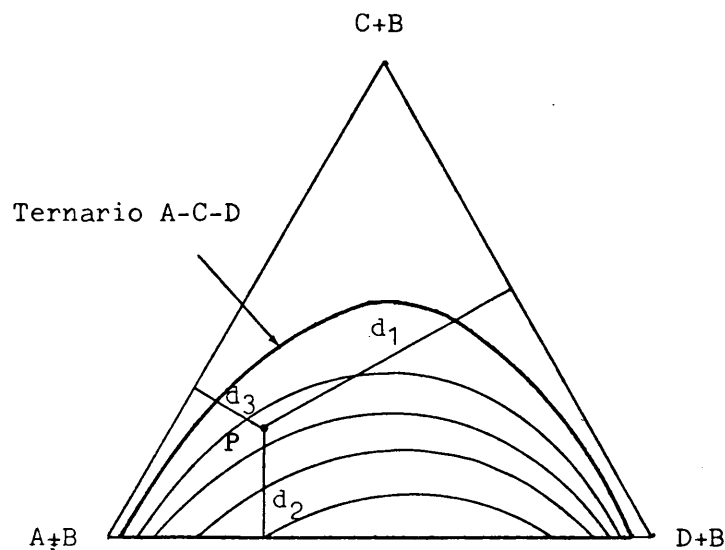


Figura 2.16 Proyección del prisma equilátero

La composición del punto proyectado P se deduce a partir de las ecuaciones anteriores y obteniendo la proporción de B por interpolación, admitiendo que el punto se encuentra situado sobre la superficie de solubilidad.

iii) Proyección del tetraedro trirectángulo

De las posibles proyecciones del tetraedro trirectángulo, la de mas interés práctico fué usada por Otero de la Gándara (1952) y consiste en utilizar una de las caras triángulos isosceles de tal forma que dos de las composiciones cuaternarias se lean directamente sobre los lados del ángulo recto que representan coordenadas cartesianas.

La figura 2.17 se obtiene a partir de la proyección del sistema representado en la figura 2.12(a). Las distintas curvas expresan concentraciones de B constantes

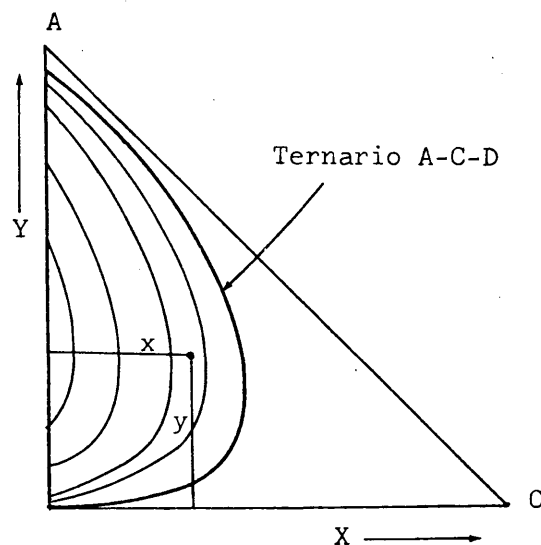


Figura 2.17 Proyección del tetraedro trirectángulo

La proyección de una mezcla cuaternaria viene definida por la proporción de dos de sus componentes, que se sitúa sobre las correspondientes coordenadas. Si el eje y se refiere al componente A y el eje x al componente B, las coordenadas del punto representativo serán:

$$y = X_A$$

$$x = X_C$$

La composición de un punto proyectado se obtiene, si pertenece a la superficie de solubilidad, deduciendo X_B por interpolación y X_A y X_C a partir de las coordenadas del punto.

iv) Método de Frolov

Este autor desarrolla métodos de construcción de diagramas en los que las mezclas cuaternarias se resuelven analíticamente en dos mezclas ternarias y se representan en dos triángulos isosceles rectos con la hipotenusa como lado común, formando un sistema de coordenadas triangulares compuestas.

Para transformar las mezclas cuaternarias en ternarias es necesario un sistema de ecuaciones de conversión que se puede elegir de formas distintas dando lugar a distintas representaciones. Así, para un sistema cuaternario A-B-C-D que se pretende representar en los triángulos A C D y B C D con el lado común C D, figura - 2.18, se puede aplicar el siguiente sistema de ecuaciones (Frolova y Frolov (1969)):

$$X_A + X_B + X_C + X_D = 100$$

$$X_A^a + X_C^a + X_D^a = 100$$

$$X_B^b + X_C^b + X_D^b = 100$$

$$X_A : X_C = X_A^a : X_C^a$$

$$X_B : X_C = X_B^b : X_C^b$$

$$X_C - X_D = X_C^a - X_D^a = X_C^b - X_D^b$$

donde los superíndices indican concentraciones ternarias referidas a los triángulos A C D el "a" y B C D el "b".

Una composición cuaternaria dada por P, viene representada en la figura 2.18 por los puntos ternarios P^a y P^b . La línea recta que une P^a con P^b es perpendicular a la diagonal C D, tal como se deduce de la última ecuación dada anteriormente

Este modo de representación es equivalente al uso de dos proyecciones no ortogonales, definidas por el sistema de ecuaciones, en el que una mezcla cuaternaria se representa a la vez en dos figuras distintas (triángulos con lado común)

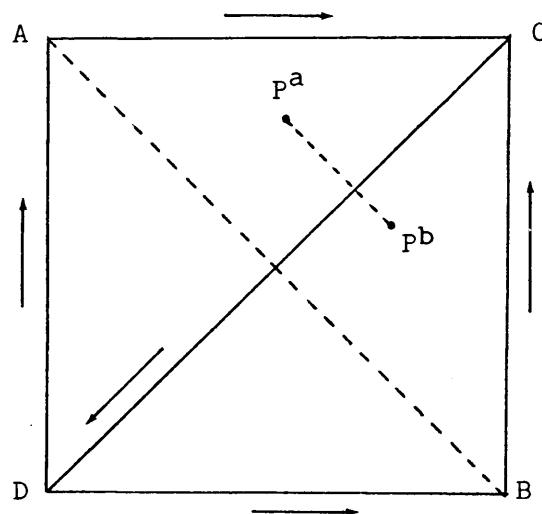


Figura 2.18 Representación por el método de Frolov

2.2.2.2 Representación de las rectas de reparto

La representación de un conjunto de rectas de reparto utilizando un modelo espacial o bien cualquiera de sus proyecciones, puede dar lugar a una figura muy confusa por la acumulación y posible entrecruzamiento de líneas. Consecuentemente, la representación de las composiciones de las fases en equilibrio se hace, por regla general, en una serie de gráficos planos interrelacionados entre sí.

Por otra parte, para poder efectuar adecuadamente los cálculos relativos a la extracción, se deben representar los datos de equilibrio de forma que permitan resolver los dos problemas siguientes:

- Dada la composición de una fase deducir la de la fase conjugada
- Dada una mezcla global en la zona heterogénea deducir la composición de las dos fases que resultan

En base a los objetivos citados se han propuesto diversos métodos de representación que se detallan a continuación

i) Método de Smith

Smith (1944) propuso la utilización de un conjunto de tres gráficos planos de coordenadas logarítmicas para representar el equilibrio de sistemas con un solo par de compuestos parcialmente miscibles. El método se basa en la aplicación de la correlación propuesta por Hand (1930) para sistemas ternarios, a los sistemas cuaternarios.

Considerando el sistema cuaternario A-B-C-D con el par A-D parcialmente miscible, se representa el logaritmo de m_D / X_{DD} frente al logaritmo de m_A / X_{AA} , siendo m_D y m_A la suma de las concentraciones de B y C en la fase rica en D y A respectivamente, X_{DD} la concentración de D en la fase rica en D y X_{AA} la concentración de A en la fase rica en A. Esta representación tiene la forma que se esquematiza en la figura 2.19, donde las líneas rectas corresponden a sistemas ternarios y las curvas a series de rectas de reparto cuaternarias que pertenecen a planos trazados desde cada vértice a una recta de reparto ternaria, considerando la representación tetraédrica.

Con la gráfica expuesta no queda totalmente definido el equilibrio, por lo que Smith propone la representación de las relaciones $m_D / X_{AD} = L$ y $X_{CA} / X_{BA} = R$ como parámetros utilizando las mismas coordenadas de la anterior representación, tal como se esquematiza en la figura 2.20

El uso de las tres gráficas logarítmicas descritas determina las relaciones de equilibrio del sistema cuaternario.

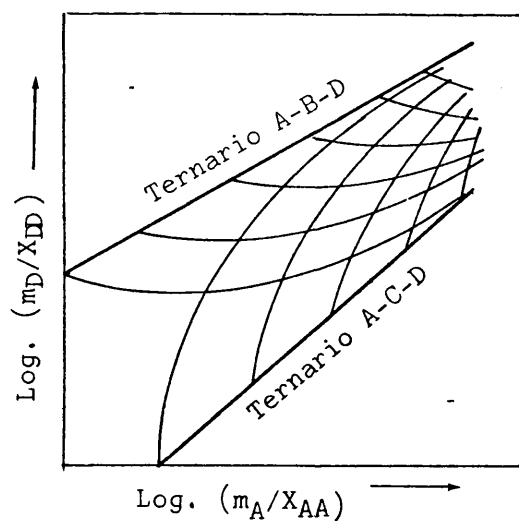


Figura 2.19 Representación por el método de Smith

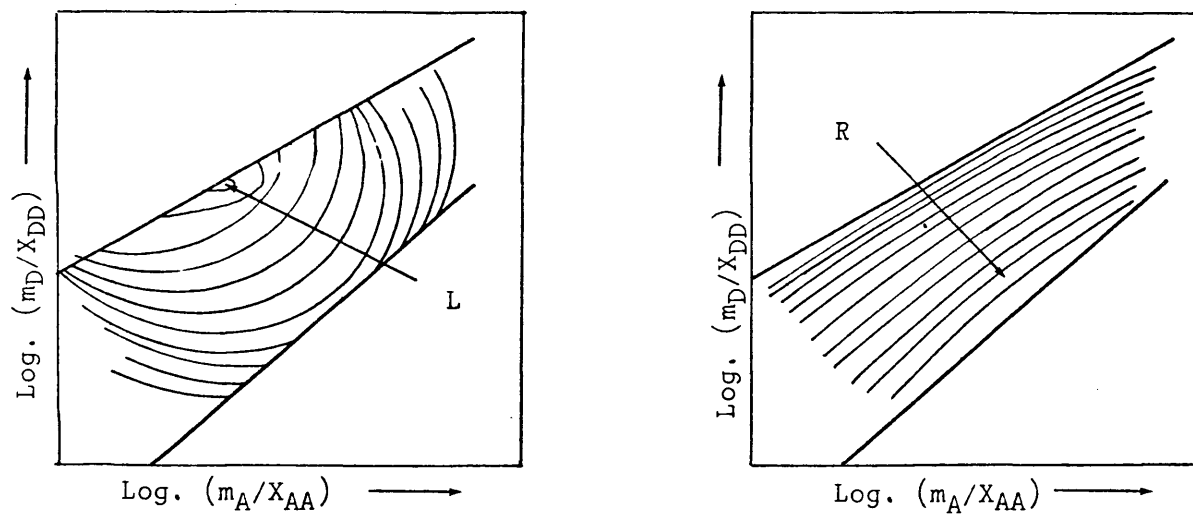


Figura 2.20 Valores de los parámetros L y R en la representación del equilibrio por el método de Smith

ii) Curvas de distribución

En sistemas de tres componentes un método muy usado para trazar gráficamente la distribución de soluciones conjugadas consiste en representar la concentración de un compuesto en una de las fases frente a la concentración del mismo compuesto en la fase conjugada (Treybal (1963)). Como una extensión de este método de representación a sistemas de cuatro componentes, Powers (1954) y Treybal(1963) proponen el uso de curvas de distribución cuaternarias. Así, para el sistema cuaternario A-B-C-D con un par de compuestos parcialmente miscibles, A-D, se representa el porcentaje de B en la fase rica en A frente al porcentaje del mismo compuesto en la fase rica en D, usando como parámetro la proporción de C en la fase rica en D (figura 2.21). Asimismo se construye el gráfico de distribución de C usando como parámetro el porcentaje de B en la fase rica en D. Estas curvas de distribución combinadas con la representación de la superficie de solubilidad permiten deducir la composición de una fase dada la fase conjugada.

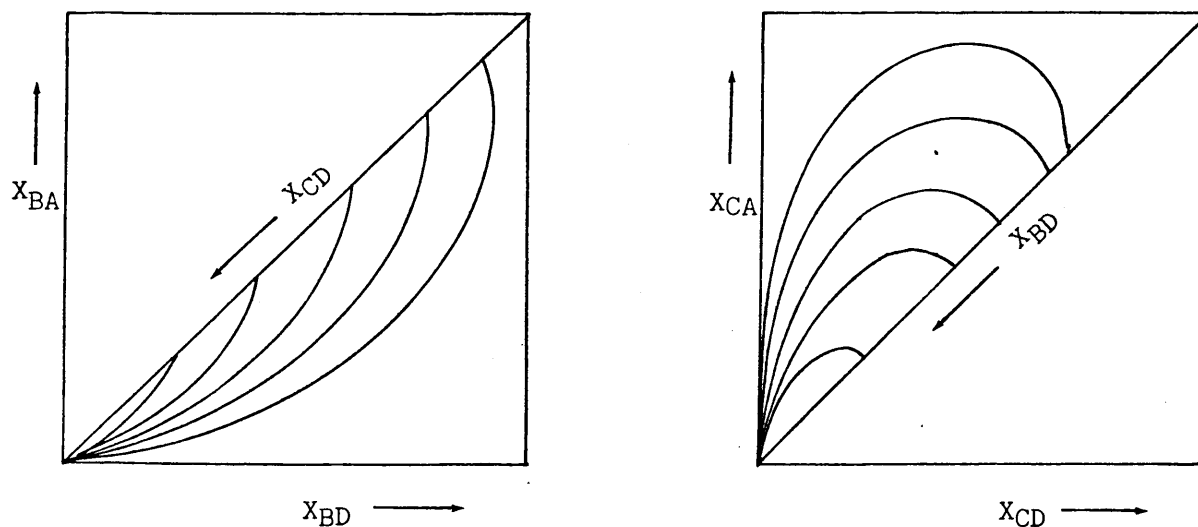


Figura 2.21 Curvas de distribución de los componentes B y C del sistema A-B-C-D con A-D parcialmente miscible

iii) Método de Chang y Moulton

Chang y Moulton (1953) propusieron un método de representación aplicable a sistemas cuaternarios con dos pares de compuestos parcialmente miscibles. Su aplicación exige el hacer la experimentación de forma adecuada. Para ello, las mezclas globales que sirven de partida para obtener las fases conjugadas, se eligen de modo que su composición varíe de forma ordenada y sistemática, con lo que la composición de las fases en equilibrio variará también de forma ordenada. Obtenida la concentración de cada componente en cada una de las fases, se representa en coordenadas rectangulares dicha concentración frente a dos parámetros que indican la concentración de la mezcla global inicial. Serán necesarios ocho gráficos para representar completamente el equilibrio, cuatro para cada fase, con un esquema de interrelación entre ellos que es precisamente la forma de variación de la mezcla global.

Para un sistema A-B-C-D con A-C y C-D como pares parcialmente miscibles, la forma de los gráficos es la que se esquematiza en la figura 2.22, donde el segundo subíndice indica la fase, siendo F la fase pobre en C.

El método permite, mediante un proceso iterativo, conocer la composición de una fase si se conoce la conjugada. Además, para mezclas globales iniciales en las que se cumple que la relación entre la proporción de A y C y la relación entre la proporción de D y C permanecen constantes, se puede obtener directamente la composición de las fases conjugadas.

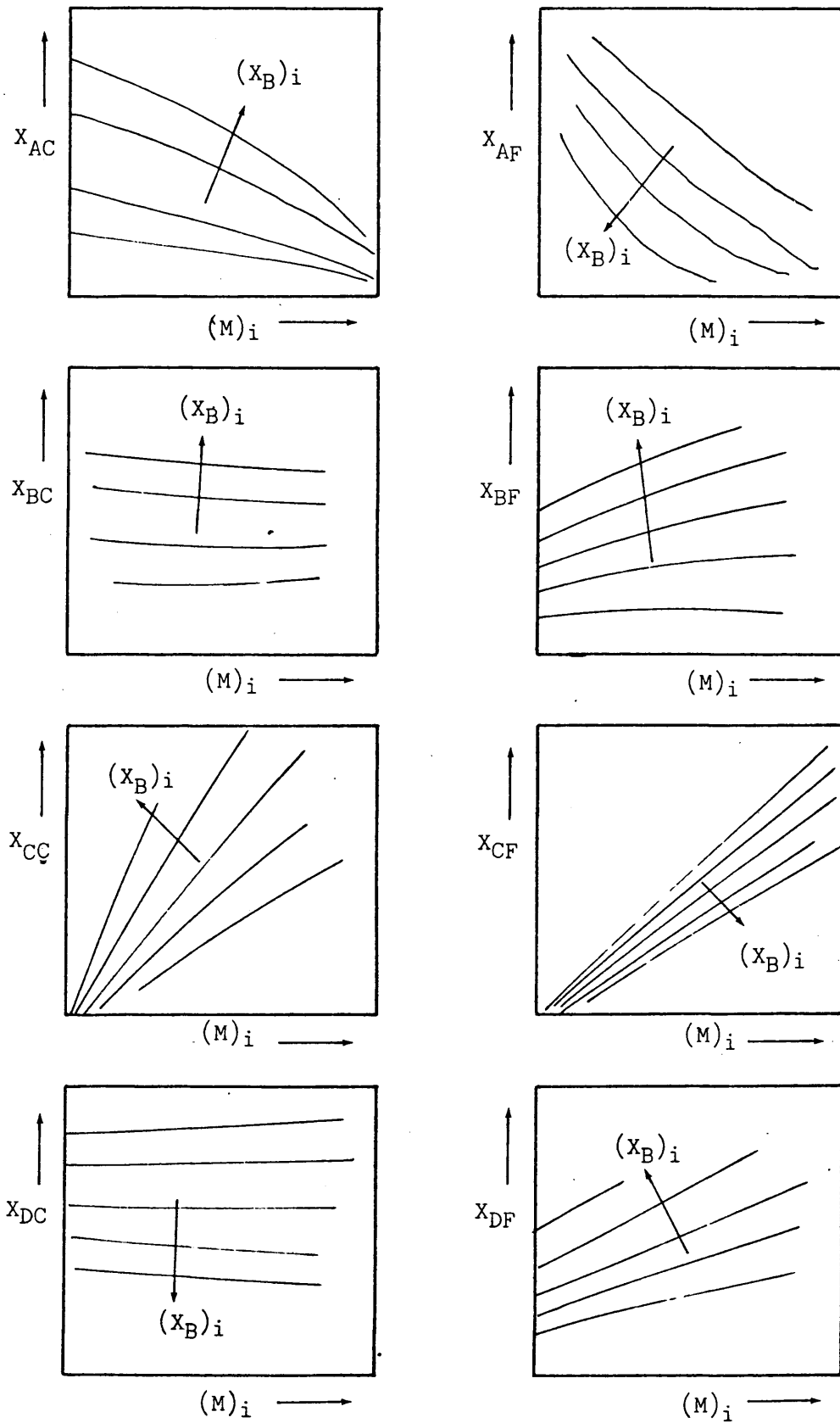


Figura 2.22 Representación de las composiciones en equilibrio por el método de Chang y Moulton. Parametros utilizados-- $(X_B)_i = X_B$ mezcla global y $(M)_i = (X_C)/(X_B + X_C)$ inicial

2.3 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO DE SISTEMAS CUATERNARIOS

2.3.1 SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD

Una forma de determinar la superficie de solubilidad consiste en analizar la composición de fases conjugadas, pues cada punto representativo de una fase en equilibrio se encuentra en la superficie de saturación. Ordinariamente, para determinar puntos de la superficie se sigue otro método que no precisa del análisis de la composición, ya que esta se deduce del procedimiento seguido.

Cuando una mezcla líquida que contiene dos fases se encuentra sometida a una agitación suficiente, presenta un aspecto turbio, mientras que si la mezcla líquida es monofásica se verá totalmente transparente. Esta es la base del procedimiento que se sigue que consiste en valorar una mezcla heterogénea agitada hasta que desaparezca la turbidez o bien una mezcla homogénea hasta que aparezca turbidez. Si se tiene una mezcla perteneciente a la zona bifásica, como M_1 en la figura 2.23, y se valora mientras permanece agitada y termostatizada con una mezcla o compuesto puro de la zona monofásica, B en la figura, cuando se alcance la superficie de solubilidad en P_1 , la mezcla pasará de tener un aspecto turbio a transparente. De la composición de la solución valorante y la de partida y, teniendo en cuenta las cantidades usadas, se deduce un punto sobre la superficie de separación de fases. De forma similar, si la solución homogénea dada por M_2 en la figura 2.23 se valora con A, cuando se alcance el punto P_2 sobre la superficie de saturación, se observará turbidez.

Con cualquiera de los métodos expuestos se obtienen puntos aislados de la superficie de solubilidad, ahora bien, para conocer el conjunto de puntos que componen toda la superficie, se debe seguir una sistemática apropiada que permita, a partir de una colección de datos experimentales, deducir por interpolación cualquier punto sobre la superficie de saturación.

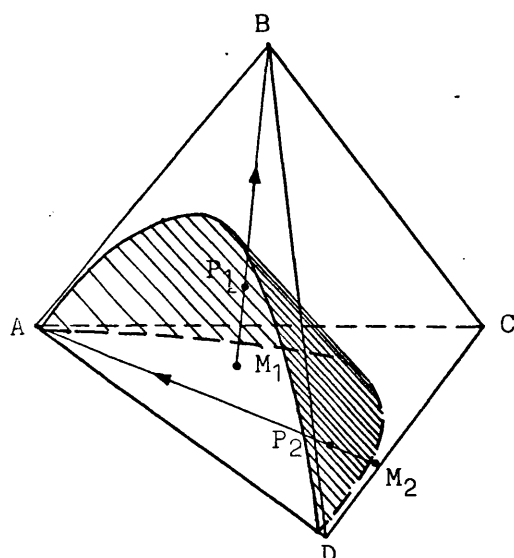
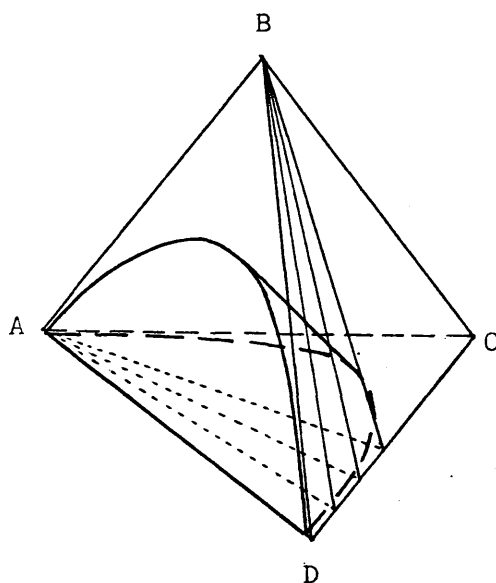


Figura 2.23 Valoración por turbidez

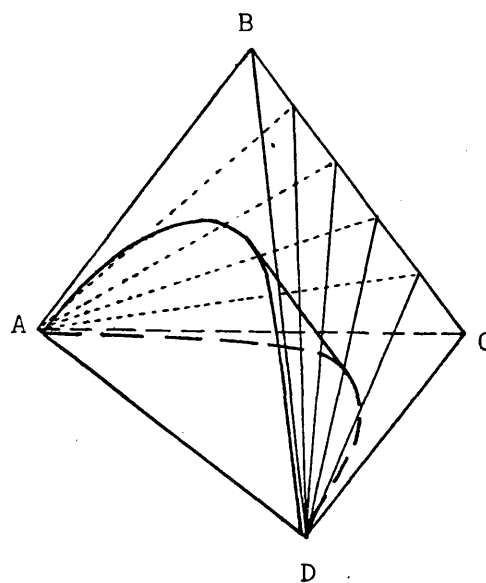
Si se considera la representación tetraédrica, un modo de análisis sistemático es considerar planos que corten a la superficie de solubilidad en distintas zonas, abarcando todo el tetraedro. Según el tipo de sistemas que se deban analizar, los planos seccionales a considerar serán distintos.

Para los sistemas con un par de compuestos parcialmente miscibles, Brancker y col. (1940), propusieron unos planos seccionales como

los que se esquematizan en la figura 2.24 (a). Este método fué utilizado por otros autores que estudiaron sistemas del mismo tipo. No obstante, en base a la discusión que se expone en el apartado 3.2.1, en este trabajo se propone que para



(a) Planos propuestos por Brancker y col.



(b) Planos propuestos en este trabajo

Figura 2.24 Planos seccionales para la determinación de la superficie de solubilidad

este tipo de sistemas los planos que sirvan para definir la superficie de solubilidad sean del tipo que se esquematiza en la figura 2.24(b).

Para los sistemas con dos pares de compuestos parcialmente miscibles Chang y Moulton (1953), proponen que las curvas de solubilidad cuaternarias se determinen en los planos que se esquematizan en la figura 2.25.

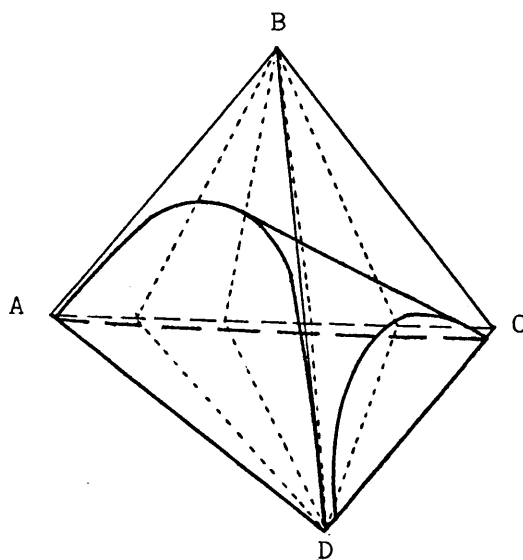


Figura 2.25 Planos seccionales para la determinación de la superficie de solubilidad de sistemas con dos pares de -- compuestos parcialmente miscibles

Para cualquier tipo de sistemas el número de planos seccionales que se deben analizar en cada caso para definir toda la superficie de solubilidad, así como el número de puntos suficientes para obtener cada curva de solubilidad en cada uno de los planos, dependerá de la forma que adquieran las curvas, de modo que sea posible la adecuada interpolación dentro de cada sección y entre una sección y otra.

2.3.2 DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LAS RECTAS DE RE - PARTO

Para determinar la composición de las fases conjugadas que representan los extremos de las rectas de reparto, es preciso obtener previamente por separado cada una de las fases en que se divide cualquier mezcla global perteneciente a la zona heterogénea. Para ello se disponen las mezclas globales iniciales en recipientes apropiados que deben ser transparentes y cerrar herméticamente, y se llevan a la temperatura deseada, tras lo cual se agitan energicamente de forma continua o intermitente durante el tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio y se dejan reposar para que se separen las fases por gravedad. Posteriormente por decantación o con la ayuda de jeringas, se recojen por separado cada una de las fases y se procede a su análisis.

Teniendo en cuenta que en cada mezcla intervienen cuatro componentes para conocer su composición se deben analizar al menos tres de ellos en cada fase, o bien, si se presupone que el análisis de una fase está bien hecho, con los datos obtenidos y los de la mezcla global inicial es posible deducir la composición de la fase conjugada aplicando balances de materia, si bien es necesario medir exactamente su peso. El análisis se realiza de la forma mas apropiada para cada compuesto (métodos químicos, medidas físicas, técnicas cromatográficas, etc.).

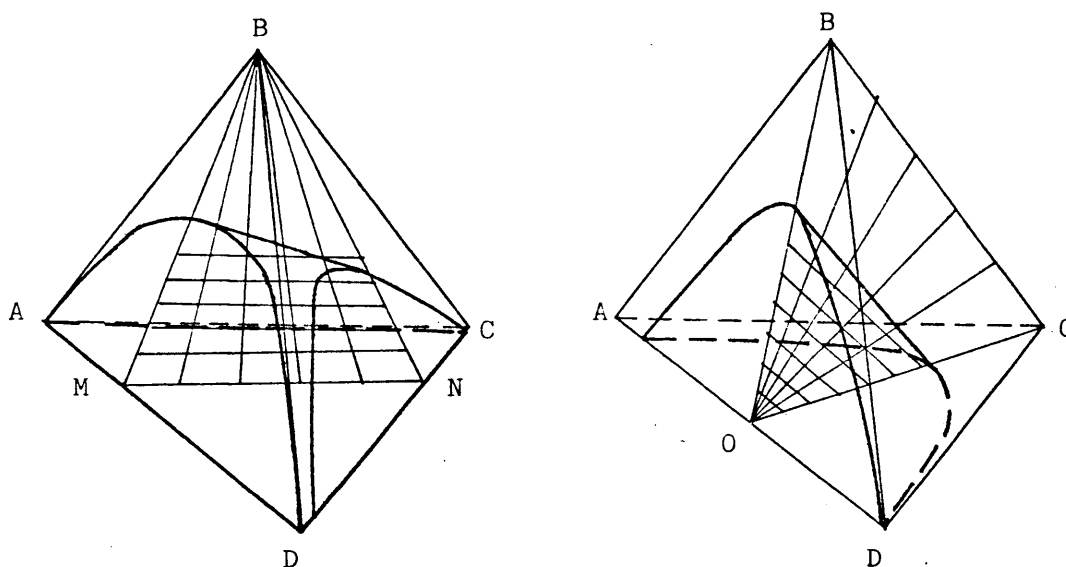
Cuando se dispone de la superficie de solubilidad es posible determinar rectas de reparto conociendo sólo la proporción de dos compuestos en cada fase, pues se impone la condición restrictiva de pertenecer a la citada superficie de solubilidad.

En algunas ocasiones es particularmente difícil el análisis de uno o varios compuestos de un sistema por métodos químicos, acudiéndose en tal caso a la medida de propiedades físicas que varíen apreciablemente para las distintas mezclas en equilibrio; las propiedades mas utilizadas son el índice de refracción y la densidad. Métodos que hacen uso de estos procedimientos y de la determinación por separado -

de la superficie de solubilidad han sido utilizados por Prince (1954) y Henty (1964). También se han propuesto otros métodos que utilizan exclusivamente la medida de propiedades físicas, Mertslin y col.: (1970) y recientemente Ruiz y col. (1980).

Por las mismas razones apuntadas en el apartado anterior, el análisis de las rectas de reparto se debe hacer de forma sistemática al objeto de poder definir las relaciones entre las composiciones conjugadas para toda la zona heterogénea del sistema que se trate.

En base a la citada sistematización, Chang y Moulton (1953), proponen que para sistemas con dos pares de compuestos parcialmente miscibles la obtención de fases conjugadas se realice a partir de mezclas globales iniciales como las esquematizadas en la figura 2.26(a), donde para unas relaciones $X_A:X_D$ y $X_C:X_D$ constantes dadas por M y N, se varía regularmente la relación M:N y la proporción de B. Para sistemas con un par de compuestos parcialmente miscibles no se han encontrado referencias bibliográficas en este sentido y se propone en el presente trabajo un esquema de mezclas globales como el indicado en la figura 2.26(b), donde para una relación $X_A:X_D$ constante se varía regularmente la relación $X_B:X_C$ y la cantidad $X_B + X_C$ (apartado 3.2.2).



(a) Método de Chang-Moulton

(b) Mét. propuesto en este trabajo

Figura 2.26 Esquema de mezclas globales iniciales para la determinación de las fases conjugadas

2.4 PREDICCIÓN DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO EN SISTEMAS CUATERNARIOS

El conocimiento de los datos de equilibrio entre fases líquidas resulta indispensable para el diseño del equipo apropiado de extracción y el cálculo de las variables de operación en cada caso determinado.

Normalmente para cada problema específico existirá un gran número y combinaciones de disolventes que puedan resultar de interés para efectuar la separación y por tanto no se deben descartar a priori. Cada combinación de disolventes dará lugar a un sistema distinto. Los datos de equilibrio para cada uno de ellos se encontrarán sólo muy raramente en la bibliografía, ya que son muy escasos los estudios experimentales sobre sistemas cuaternarios. En la recopilación efectuada en la presente investigación se han encontrado únicamente 50 trabajos en los que se presentan datos de equilibrios cuaternarios, y bastantes de ellos de forma incompleta y no apropiada para realizar adecuadamente los cálculos de extracción.

Ante la dificultad y lentitud que puede representar la obtención experimental del equilibrio para todos los sistemas relacionados con cada caso, resulta de gran interés la posibilidad de predecir el equilibrio líquido-líquido cuaternario a partir de datos sobre los componentes puros o mezclas de orden inferior y que se puedan encontrar fácilmente en la bibliografía o bien sean más fáciles de determinar experimentalmente.

Los diferentes métodos de predicción del equilibrio líquido-líquido se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- i) Correlaciones algebraicas y geométricas empíricas.
- ii) Métodos termodinámicos

2.4.1 CORRELACIONES EMPIRICAS

Anderson y Prausnitz (1978), citan cuatro métodos empíricos de predicción del equilibrio líquido-líquido en sistemas de cuatro componentes que utilizan correlaciones algebraicas o geométricas de datos de equilibrio ternarios para predecir los cuaternarios.

Las correlaciones algebraicas propuestas, Prince (1954) y Henty (1964) son de aplicación a los sistemas cuaternarios con dos pares de compuestos parcialmente miscibles. Estos métodos precisan del uso conjunto de los datos de equilibrio cuaternarios relativos a la superficie de solubilidad.

Las correlaciones geométricas se han propuesto para dos tipos de sistemas: los que tienen un solo par de compuestos parcialmente miscibles, Brancker y col. (1940) y los que tienen dos pares de compuestos parcialmente miscibles, Chang y Moulton (1953).

2.4.1.1 Correlación de Prince

Este autor, para predecir el equilibrio cuaternario propone el uso de dos correlaciones que requieren datos ternarios conjuntamente con los datos experimentales de la superficie de solubilidad cuaternaria. Se aplica a sistemas en los que un componente es parcialmente miscible con otros dos.

La primera correlación modifica la propuesta por Hand (1930) para sistemas ternarios del Tipo 1, pudiéndose expresar para un sistema A-B-C-D con A-D y C-D parcialmente miscibles, de la siguiente forma:

$$\frac{X_{BD}}{X_{DD}} = \frac{X_{BH}^{n_1 - m(n_1 - n_2)}}{k_1 X_{AH} + k_2 X_{CH}}$$

H indica la fase pobre en D; X_{AH} , X_{BH} y X_{CH} son las concentraciones de A, B y C en la fase H; X_{BD} y X_{DD} son las concentraciones de B y D en la fase D; m es la razón $X_{CH} / (X_{CH} + X_{AH})$; k_1 , n_1 , k_2 y n_2 son las constantes de la correlación logarítmica de Hand aplicada a los sistemas ternarios A-B-D y B-C-D respectivamente.

La segunda correlación no es expresable en forma algebraica. Se deriva de la correlación de Varteressián y Fenske (1937) para sistemas del Tipo 2. Consiste en una relación gráfica entre el valor de Q definido como $Q = (X_{AD}X_{CD}) / (X_{AH}X_{CD})$, y de distintos valores de X_B tomando $M = X_A + X_C$ como parámetro. Esta correlación no es satisfactoria en los casos que las líneas que dan el valor de Q tengan una marcada curvatura, pues entonces hay que considerar algunas líneas de reparto cuaternarias para definir la forma de las gráficas.

2.4.1.2 Correlación de Henty

En el estudio del equilibrio líquido-líquido del sistema Benceno-Furfural-Isooctano-Ciclohexano, que tiene dos pares inmiscibles Furfural-Isooctano y Furfural-Ciclohexano, Henty (1964) encontró que para los sistemas ternarios del Tipo 1 Benceno-Furfural-Isooctano y Benceno-Furfural-Ciclohexano se pueden correlacionar las concentraciones de benceno en cada fase por la ecuación

$$X_{BH} = S (X_{BF})^S$$

donde X_{BH} es la concentración de benceno en la fase pobre en furfural, y X_{BF} es la concentración de benceno en la fase rica en furfural.

Esta expresión se extendió para el sistema cuaternario de la siguiente forma:

$$X_{BH} = S_1 - m (S_1 - S_2) X_{BF}^{S_1 - m (S_1 - S_2)}$$

donde m es la relación entre la fracción másica de ciclohexano en fase no furfural y la fracción másica de ciclohexano más isooctano en fase no furfural .

2.4.1.3 Correlación de Brancker Hunter y Nash

Basandose en los resultados experimentales obtenidos en el estudio del sistema Cloroformo-Acetona-Acido Acético-Agua, Brancker Hunter y Nash (1940), propusieron dos correlaciones geométricas relativas a la predicción de la superficie de solubilidad y rectas de reparto para los sistemas cuaternarios con un solo par de compuestos parcialmente miscibles.

Si el sistema A-B-C-D, con A-B parcialmente miscible, se representa en el modelo tetraédrico, las correlaciones se pueden expresar de la siguiente forma:

a) La superficie de solubilidad puede considerarse formada por rectas que unan los puntos de las curvas binodales ternarias intersectados por planos perpendiculares a la arista correspondiente al par de componentes parcialmente miscibles. Así en la figura 2.27(a), el plano F G H perpendicular a la arista A D, corta a las líneas binodales ternarias en los puntos U y V. La recta U V pertenece, según la predicción a la superficie de solubilidad cuaternaria.

b) Cada recta de reparto cuaternaria está contenida en la intersección de dos planos definidos cada uno de ellos por una recta de reparto ternaria y el vértice opuesto. En la figura 2.27(b) la recta X Y está contenida en la intersección del plano que contiene a la recta de reparto ternaria J K y al vértice B, y el plano que contiene a la recta de reparto ternaria L M y al vértice C.

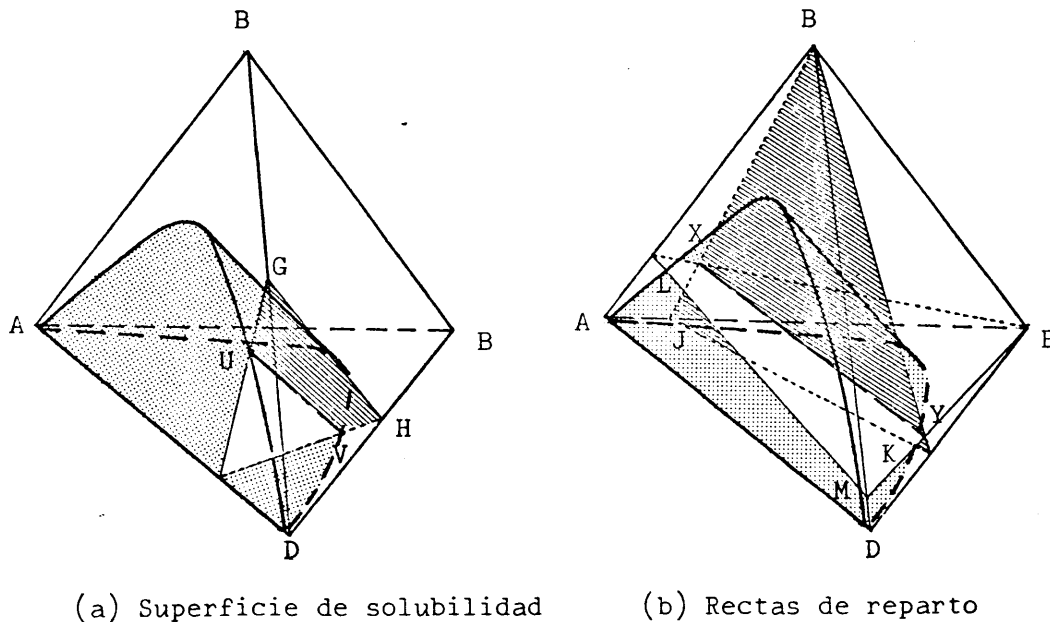


Figura 2.27 Predicciones geométricas de Branker, Hunter y Nash

2.4.1.4 Correlación de Chang y Moulton

Basandose en el estudio experimental del sistema Agua-Benceno-Isovaleriato de Etilo-Etanol y de algunos datos de equilibrio de otros sistemas similares, Chang y Moulton (1953) propusieron correlaciones geométricas aplicables a los sistemas cuaternarios con dos pares de compuestos parcialmente miscibles.

En general, para un sistema A-B-C-D con los pares A-D y C-D parcialmente miscibles, las correlaciones propuestas son :

a) La superficie de saturación se puede considerar formada por rectas que pertenezcan a planos trazados desde el vértice B y paralelos a la arista AC, que se apoyen en las curvas de solubilidad ternarias, tales como la recta UV de la figura 2.28(a). Para estos planos se verifica (ver apartado 2.2.1) que las relaciones X_A/X_D y X_C/X_D , o, equivalentemente $X_D/(X_A + X_C)$, se mantienen constantes.

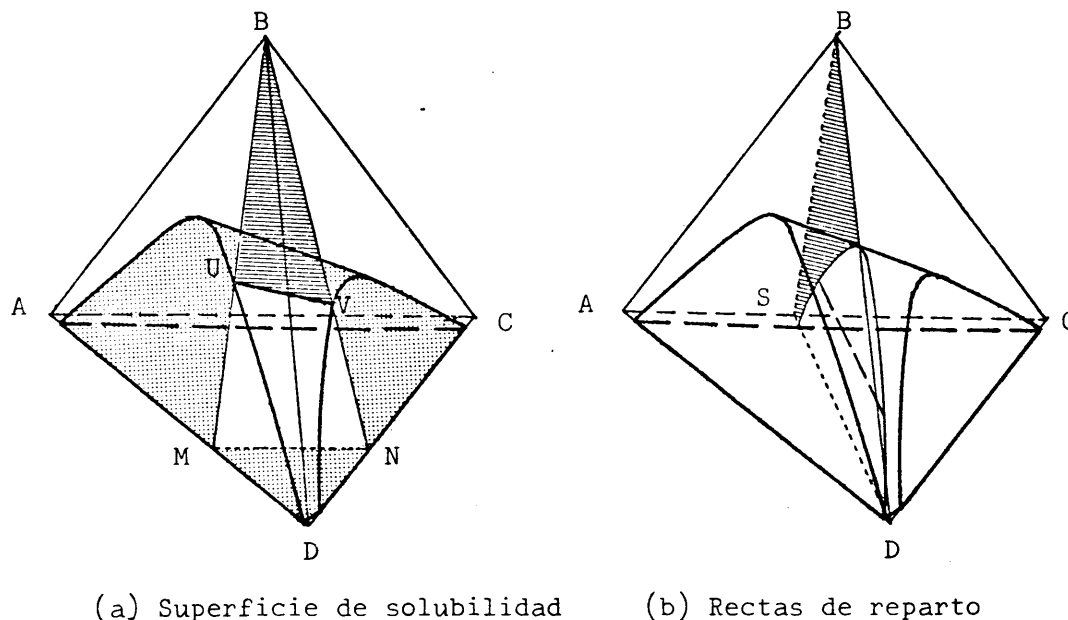


Figura 2.28 Predicciones geométricas de Chang y Moulton

b) Las rectas de reparto cuaternarias están contenidas en planos que pa sen por el vértice B y contengan una recta de reparto del sistema ternario A-C-D . En los sistemas estudiados por los autores, las rectas de reparto del sistema ternario A-C-D confluyen hacia el vértice D, por lo que los planos que contienen a las rectas de reparto ternarias y cuaternarias, como el S B D de la figura 2.28(b), se cumple (ver apartado 2.2.1) que X_A/X_C se mantiene constante.

c) La línea de puntos de pliegue cuaternarios se puede obtener por intersección de un plano que pase por el vértice B y que contenga a los puntos críticos de los sistemas ternarios A-B-D y B-C-D, con la superficie de solubilidad del sistema cuaternario.

Las correlaciones citadas solo predicen la superficie de saturación y la relación X_A/X_C de las rectas de reparto, no pudiendose obtener la composición de las fases en equilibrio.

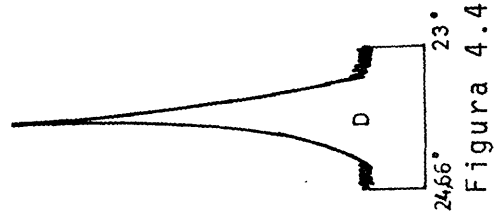


Figure 4.4

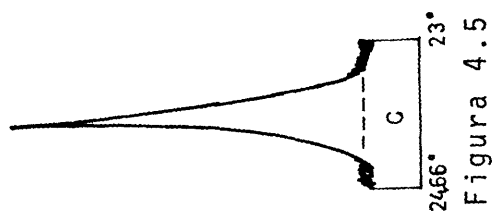


Figure 4.5

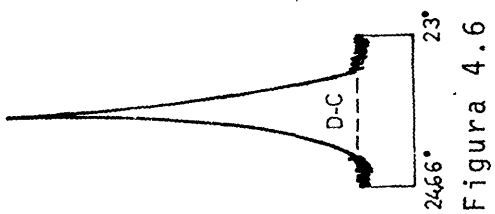


Figure 4.6

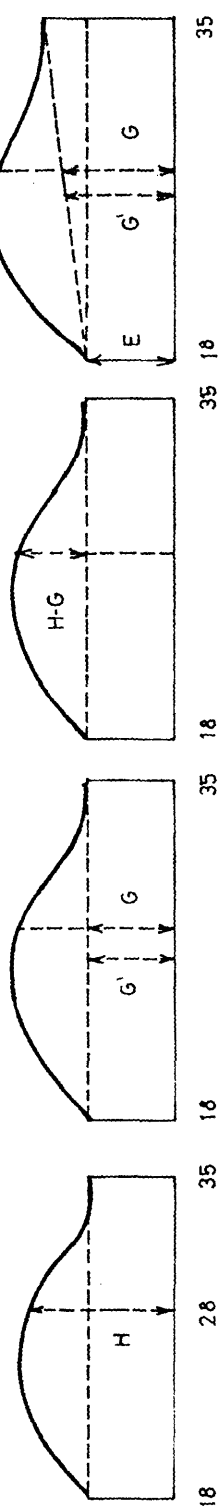


Figure 4.7

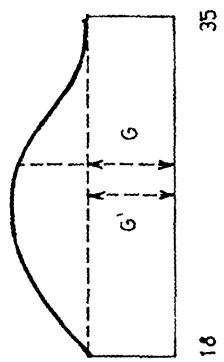


Figure 4.8

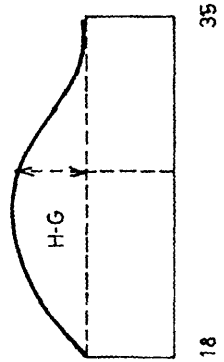


Figure 4.9

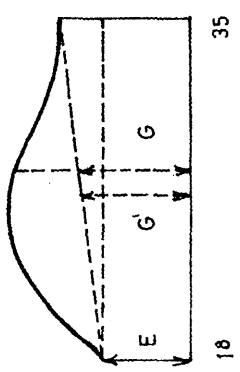


Figure 4.10

i) Modelos del coeficiente de actividad o la entalpía libre molar de exceso en función de la composición. Son muy numerosas las ecuaciones que se pueden incluir en este grupo. En orden cronológico cabe citar las de Margules (1895), Van Laar (1910), Flory (1941) y Huggins (1941), Redlich y Kister (1948), Black (1959), Wilson (1964) y las denominadas NRTL "Non Random Two Liquid" y UNIQUAC "Universal Quasi-Chemical" desarrolladas por Renon y Prausnitz (1968), y por Abrams y Prausnitz (1975). Se han propuesto además muchas modificaciones de las ecuaciones de Wilson y NRTL.

ii) Métodos basados en ecuaciones de estado. El cálculo del equilibrio líquido-líquido usando ecuaciones de estado ha recibido poca atención hasta la actualidad. Sorensen y col (1979 b) citan algunas referencias de predicción de sistemas ternarios con buenos resultados.

iii) Métodos de contribución de grupos. Estos métodos se basan en considerar una solución líquida como una mezcla de grupos funcionales que componen las moléculas de la solución. La forma y tamaño de los grupos y las interacciones entre ellos determina el comportamiento de la mezcla líquida. ASOG "Analytical Solution of Groups" y UNIFAC "UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients" desarrollados por Derr y Deal (1969) y por Fredenslund y col. (1975 y 1977) respectivamente, son modelos de contribución de grupos que permiten la estimación de los coeficientes de actividad de los componentes no electrolitos de mezclas líquidas alejadas de las condiciones críticas.

Sorensen y col. (1979 b) y Magnussen y col. (1980) hacen una revisión crítica de la aplicación de los distintos métodos termodinámicos a la correlación y predicción del equilibrio líquido-líquido. En su estudio indican la mayor dificultad que representa el cálculo de las composiciones en equilibrio líquido-líquido frente a cálculos similares en equilibrio líquido-vapor. La justificación es que mientras en fase vapor es posible hacer estimaciones reales del coeficiente de fugacidad — a partir de las propiedades de la fase vapor medidas independientemente, ello no es posible en estado líquido. Por otra parte, al no poderse estimar la fugacidad por me

didias independientes, no se puede hacer el test de consistencia termodinámica como en el caso del equilibrio líquido-vapor. Por estos motivos, la mayoría de los métodos propuestos se pueden utilizar para la adecuada correlación del equilibrio líquido-líquido, pero presentan muchas dificultades desde el punto de vista cuantitativo para la predicción. Las ecuaciones de Margules, Van Laar, Redlich-Kister y Black no dan buenos resultados de predicción ni siquiera en sistemas ternarios utilizando datos binarios exclusivamente. Los modelos basados en el concepto de composición local (Wilson, NRTL y UNIQUAC) son adecuados para la predicción cualitativamente correcta, si bien, para dar buenos resultados cuantitativos, precisan de algunos datos experimentales de equilibrio para mezclas del mismo orden que la que se esté calculando. Los métodos de contribución de grupos son también aceptables cualitativamente pero dan peores resultados cuantitativos que los anteriores; como indica Costa (1977) "estos métodos son necesariamente aproximados puesto que cada grupo en una molécula no es completamente independiente de los otros presentes en la misma y sin embargo, los métodos en cuestión se basan principalmente en tal supuesta independencia".

2.5 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION

Como resultado de lo expuesto anteriormente se pueden hacer las siguientes consideraciones:

a) No existe una revisión actualizada de datos y propiedades del equilibrio líquido-líquido en sistemas cuaternarios.

b) Sólo se han encontrado 44 sistemas cuaternarios de dos fases líquidas y 7 de tres fases líquidas. Unicamente para 24 sistemas de dos fases líquidas se dan datos de equilibrio que comprenden las distintas zonas de la región heterogénea. En el resto de sistemas recopilados los datos se refieren a sectores limitados dentro de la región heterogénea. Además, en bastantes casos, se presentan los resultados de equilibrio bajo supuestos no comprobados. Entre los sistemas mejor estudiados, son más numerosos los que tienen dos pares de compuestos parcialmente miscibles.

c) No se ha establecido, con generalidad, una sistemática de análisis apropiada, que permita definir el equilibrio completo de un sistema.

d) En la mayoría de los casos los datos que se presentan no son adecuados para resolver los dos problemas típicos que se presentan en la extracción líquido-líquido: (1) dada la composición de una fase, obtener la de la fase conjugada y (2) dada una mezcla global en la zona heterogénea, encontrarla composición de las dos fases en que se separa.

e) Se han propuesto métodos empíricos de predicción del equilibrio cuaternario basados en correlaciones geométricas de datos ternarios. Estos métodos sólo se han verificado para unos pocos sistemas y, generalmente, utilizando pocos datos experimentales. No se ha comprobado la generalidad de aplicación de los métodos geométricos de predicción.

En base a estas consideraciones y con el fin de contribuir al mejor conocimiento del equilibrio líquido-líquido en sistemas cuaternarios, el objeto y alcance de la presente investigación se centra en los siguientes puntos:

1. Como un primer objetivo general, realizar un estudio sobre el estado actual del conocimiento de los equilibrios líquido-líquido en sistemas cuaternarios. Complementar este estudio con una revisión bibliográfica de los sistemas cuaternarios determinados por otros autores, indicando en cada caso la forma y tipo de cada sistema cuaternario, los datos que se aportan, su representación y su correlación.

2. Aportar nuevos datos experimentales de equilibrio a la escasa bibliografía existente. Para ello se estudian los sistemas Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo, Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo, Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol y Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona.

3. Establecer una sistemática de experimentación apropiada que permita definir completamente el comportamiento de cada sistema, a partir de una colección de datos experimentales.

4. Encontrar métodos de representación que permitan, empleando directamente los datos experimentales, resolver de una forma adecuada los problemas típicos de utilización de datos de equilibrio líquido-líquido.

5. Comprobar la bondad de los métodos de predicción geométricos propuestos.

Los cuatro sistemas cuaternarios a que se refiere el segundo punto citado tienen un único par de compuestos parcialmente miscibles. Su elección se ha hecho con un doble objetivo: por una parte, debido a que los sistemas de este tipo se encuentran menos estudiados en la bibliografía, no estando resuelto para

ellos el mejor modo de experimentación y representación de datos de equilibrio, a que se refieren los puntos 2 y 3 anteriores; por otra parte se ha tenido en cuenta que el volumen de la región heterogénea sea distinto de unos sistemas a otros, con objeto de abarcar las distintas situaciones posibles. Los sistemas Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo y Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo, presentan una amplia zona heterogénea debido a la gran inmiscibilidad del par Agua - Cloroformo. Los sistemas Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol y Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona, presentan una región heterogénea progresivamente más reducida, debido a la miscibilidad parcial de los pares Agua-1 Butanol y Agua-2 Butanona. Por otra parte, el sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo, que se determinará completamente en este trabajo, ya fué estudiado por Branker y col. (1940) . Este sistema sirvió de base para proponer uno de los métodos geométricos de predicción del equilibrio cuaternario a partir de datos ternarios. Como consecuencia de la revisión efectuada, se considera que los datos experimentales que se aportaron son insuficientes para definir totalmente su comportamiento y verificar los supuestos de predicción para toda la región heterogénea.

3 . MATERIALES Y METODOS

3.1 PRODUCTOS QUIMICOS UTILIZADOS

Todos los productos químicos utilizados fueron suministrados por la casa MERCK con grado de pureza para análisis, excepto el ácido propiónico que únicamente se suministraba con grado de pureza para síntesis. El agua fué bidestilada en los laboratorios del Departamento.

La comprobación de la calidad de los productos se llevó a cabo mediante análisis cromatográfico realizado en las siguientes condiciones:

```
TEMP1      200   150   150
TIME1      0.00
INJ TEMP   400   175   175
FID TEMP   400   100   100
TCD TEMP   400   275   275

CHT SPD     1.00
ZERO        10.0
ATTN 2↑      8
TCD SGNL    +B
SLP SENS     0.40
AREA REJ      0
FLOW  A     36.0   36.0
FLOW  B     36.0   36.0

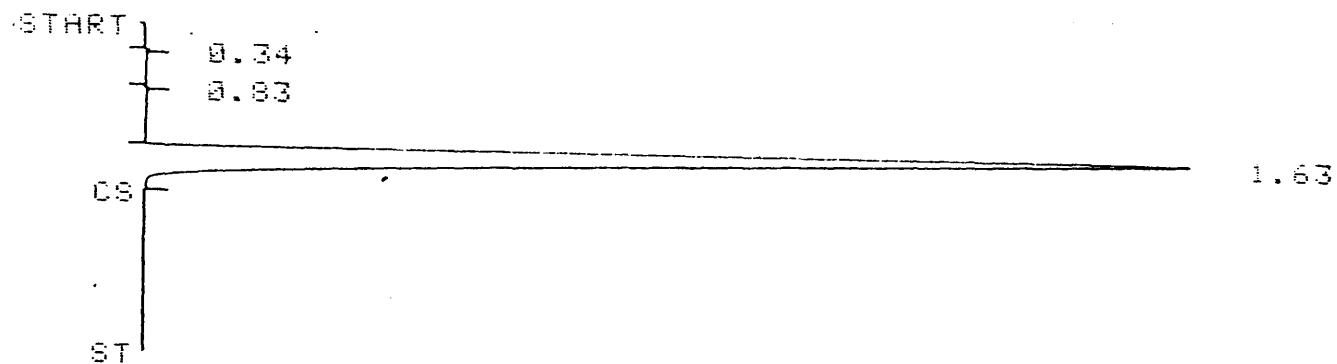
2.20 CHT SPD      0.50
6.40 STOP
```

El cromatógrafo de gases y las columnas empleadas se describirán en el apartado de Métodos Experimentales. El gas portador fué helio en todos los casos y se empleó detector de conductividad. A efectos comparativos el volumen de muestra era constante e igual a 0.4 μ l.

A continuación se presenta un cromatograma para cada compuesto

ACETONA

Contenido mínimo según la casa suministradora: 99.5 %



HP RUN # 1
ID:-----
AREA %

RT	AREA	AREA %
0.34	60	0.020
0.83	26	0.009
1.63	302000	99.972

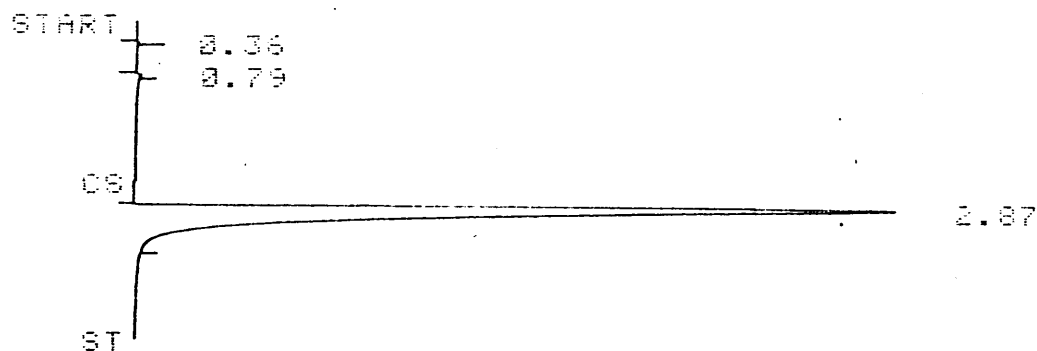
DIL FACTOR: 1.00000 E+00

Impurezas volátiles detectadas:

<u>Tiempo de retención</u>	<u>Compuesto</u>
0.34	Metanol
0.83	Agua

ACIDO ACETICO

Contenido mínimo según la casa suministradora: 99.8 %



HP RUN # 11
ID:-----
AREA %

RT	AREA	AREA %
0.36	49	0.012
0.79	271	0.069
2.87	392000	99.918

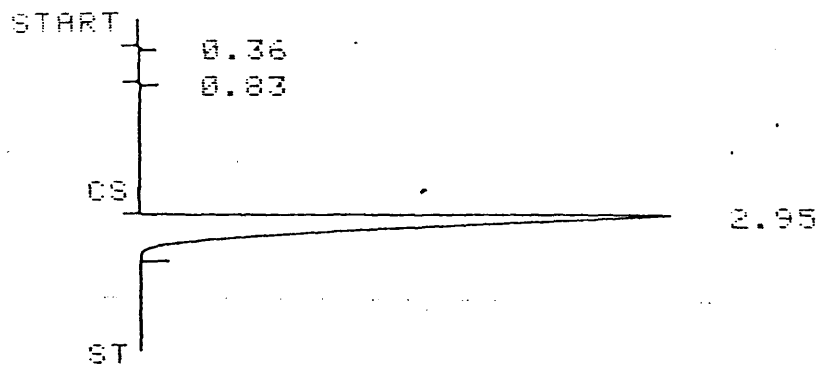
DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

Impurezas volátiles detectadas:

<u>Tiempo de retención</u>	<u>Compuesto</u>
0.36	Metanol
0.79	Agua

2 BUTANONA

Contenido mínimo según la casa suministradora: 99.5 %



HP RUN # 4
ID:-----
AREA %

RT	AREA	AREA %
0.36	66	0.020
0.83	2	0.001
2.95	332100	99.980

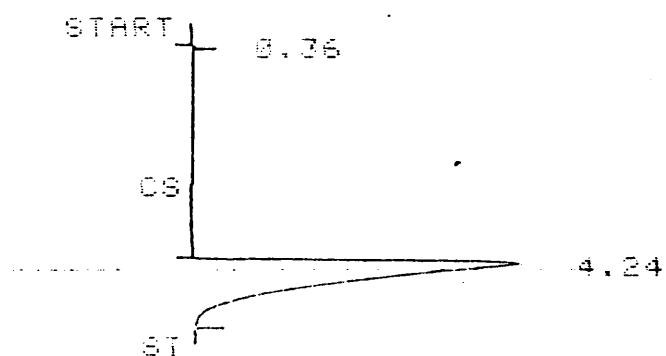
DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

Impurezas volátiles detectadas:

<u>Tiempo de retención</u>	<u>Compuesto</u>
0.36	Metanol
0.83	Agua

1 BUTANOL

Contenido mínimo según la casa suministradora: 99.5 %



HP RUN # 6

ID:-----

AREA %

RT	AREA	AREA %
0.36	43	0.013
4.24	322650	99.987

DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

Impurezas volátiles detectadas:

Tiempo de retención

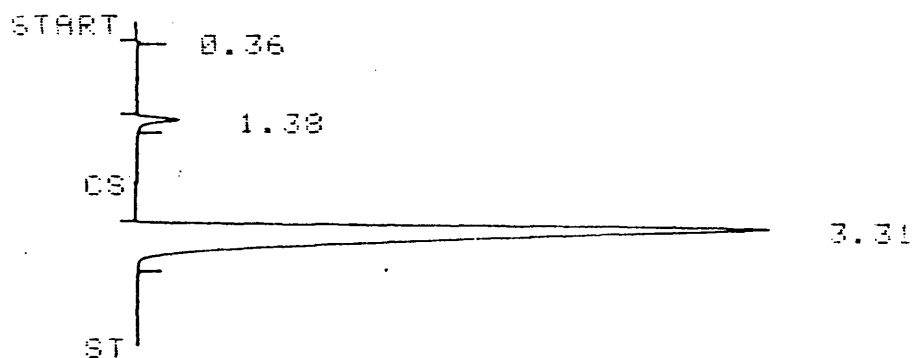
Compuesto

0.36

Metanol

CLOROFORMO

Contenido mínimo según la casa suministradora: 99.0 %



HP RUN # 5
ID:-----
AREA %

RT	AREA	AREA %
0.36	53	0.012
1.38	5093	1.191
3.31	422600	98.797

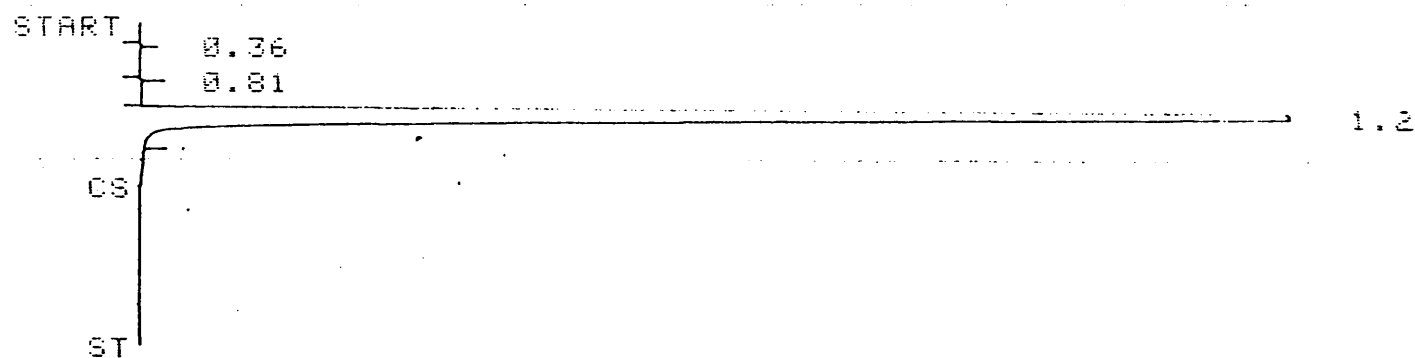
DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

Impurezas volátiles detectadas:

<u>Tiempo de retención</u>	<u>Compuesto</u>
0.36	Metanol
1.38	Etanol

ETANOL

Contenido mínimo según la casa suministradora: 99.8 %



HP RUN # 2
ID:-----
AREA %

RT	AREA	AREA %
0.36	62	0.017
0.81	26	0.007
1.21	363000	99.976

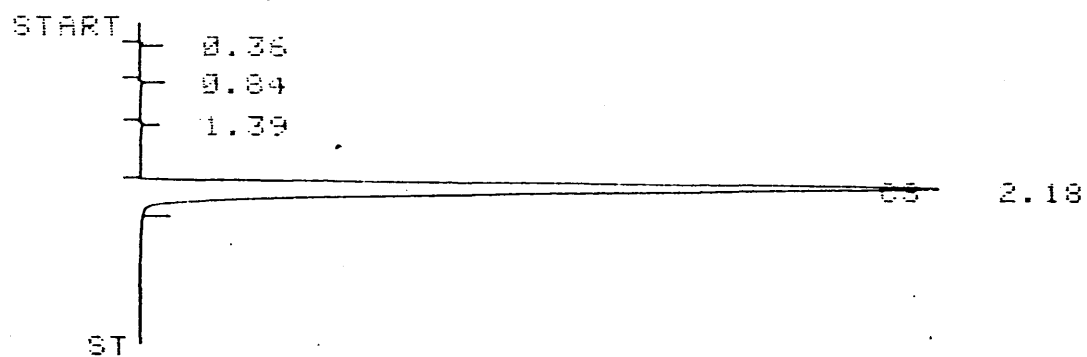
DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

Impurezas volátiles detectadas:

<u>Tiempo de retención</u>	<u>Compuesto</u>
0.36	Metanol
0.81	Agua

1 PROPANOL

Contenido mínimo según la casa suministradora: 99.5 %



HP RUN # 3
ID:-----
AREA %

RT	AREA	AREA %
0.36	61	0.018
0.84	27	0.008
1.39	45	0.013
2.18	348200	99.962

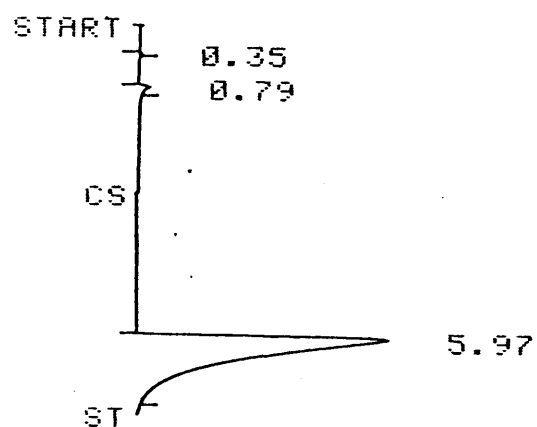
DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

Impurezas volátiles detectadas:

<u>Tiempo de retención</u>	<u>Compuesto</u>
0.36	Metanol
0.84	Agua
1.39	Etanol

ACIDO PROPIONICO

Contenido mínimo según la casa suministradora: 99.0 %



HP RUN # 5
AREA %

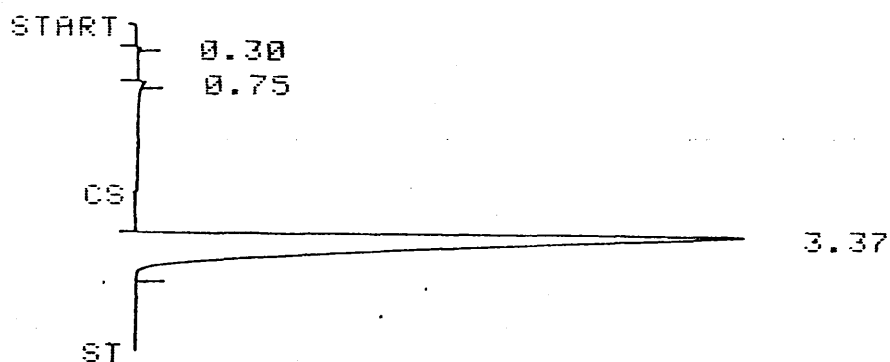
RT	AREA	AREA %
0.35	57	0.022
0.79	1057	0.404
5.97	260300	99.574

DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

Impurezas volátiles detectadas:

<u>Tiempo de retención</u>	<u>Compuesto</u>
0.35	Metanol
0.79	Agua

Excepto en el caso del cloroformo, todas las impurezas volátiles que se observan en los cromatogramas anteriores se presentan en una proporción inferior - al 0.10 %, según etiqueta de garantía de la casa suministradora y la verificación realizada en este trabajo. El cloroformo se suministraba estabilizado con etanol en una proporción entre 0.6 y 1.0 %. Con objeto de reducir este porcentaje se procedió a su extracción con agua, quedando el cloroformo saturado de agua y practicamente libre de etanol como se puede apreciar en el cromatograma que se presenta a continuación donde las impurezas son metanol y agua.



HP RUN # 3
AREA %

RT	AREA	AREA %
0.30	65	0.016
0.75	506	0.121
3.37	417500	99.863

DIL FACTOR: 1.0000 E+ 0

Debido a la baja solubilidad de agua en cloroformo, menos de 0.08 %,no fué necesario secar este posteriormente.

El cloroformo libre de etanol se guardaba en frascos de paredes negras para evitar su deterioro por la acción de la luz

3.2 METODOS EXPERIMENTALES

3.2.1 SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD

Para la determinación de la superficie de solubilidad se utilizó el método de valoración hasta el punto de niebla descrito en el apartado 2.3.1 de la Introducción.

Tal como se expuso en el citado apartado, para poder definir toda la superficie de solubilidad de un sistema determinado, se debe seguir una sistemática apropiada que permita, a partir de una colección de puntos experimentales, deducir por interpolación toda el área de solubilidad.

3.2.1.1 Elección de los planos de intersección con la superficie de solubilidad

Si se considera la representación tetraédrica, un modo de hacer un análisis sistemático es considerar planos que corten a la superficie de solubilidad en distintas zonas que comprendan todo el tetraedro y que definan una serie de curvas de solubilidad cuaternarias de las que sea sencillo deducir por interpolación toda la superficie.

En la figura 3.1 (a) se representa el sistema cuaternario A-B-C-D. La superficie de solubilidad cuaternaria se extiende desde la curva binodal del sistema ternario A-B-D hasta la curva binodal del sistema ternario A-C-D. La zona comprendida entre las curvas ternarias se puede abarcar completamente por un plano que, teniendo la arista común en el lado A D, evolucione a lo largo de la arista B C variando la composición del vértice desde B puro hasta C puro, o sea desde $M_n=0$ hasta $M_n=1$, siendo $M_n = X_C / (X_B + X_C)$.

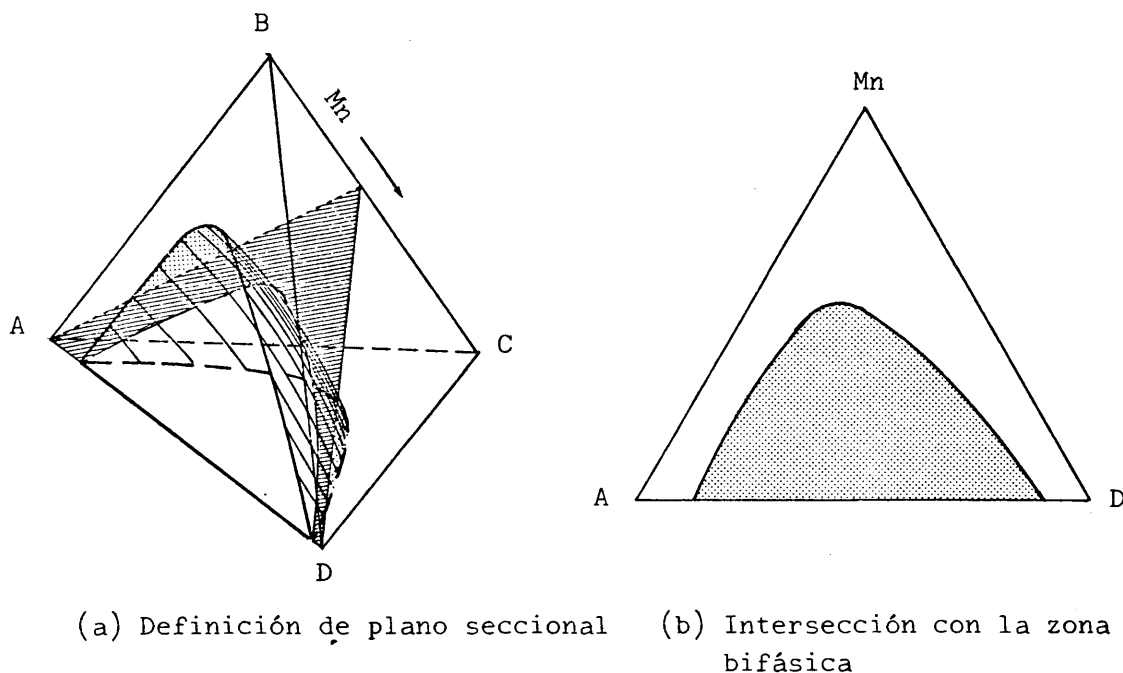


Figura 3.1 Elección de planos seccionales para la determinación de la superficie de solubilidad

Un plano A Mn D así definido intersecta con la superficie de solubilidad cuaternaria originando curvas de solubilidad cuaternarias como la esquematizada en la figura 3.1 (b).

Si se consideran cuatro planos cuaternarios equidistantes, estos intersectan de forma sistemática y regular la zona heterogénea, por lo que pueden ser suficientes para definir, junto con los planos ternarios, toda la superficie de solubilidad. Por tanto, en cada sistema cuaternario se determinaron seis curvas de solubilidad, dos ternarias y las cuaternarias dadas por $Mn = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8

3.2.1.2 Procedimiento experimental

Para cada plano ternario y cuaternario se analizó la curva de solubilidad mediante el método de valoración hasta el punto de niebla, partiendo en todos los casos de mezclas situadas en la región heterogénea y valorando con mezclas homogéneas hasta la desaparición de la turbidez.

Las mezclas a valorar se preparaban en tubos de unos 50 ml, con cierre roscado hermético y junta de teflón. Tras preparar la mezcla se incorporaba un imán teflonado, se pesaba el conjunto con el tubo cerrado y se dejaba termostatizar en un baño a 25 °C.

Para proceder a la valoración se colocaba el tubo conteniendo la mezcla en el interior de una cubeta de metacrilato de metilo transparente, construida en el laboratorio, por la que circulaba agua en circuito cerrado con un termostato. La temperatura del agua de la cubeta se mantenía en 25 ± 0.1 °C. La cubeta se colocaba sobre un agitador magnético con lo que la mezcla a valorar se mantenía continuamente agitada. En la parte superior del tubo se sustituía el tapón roscado por una arandela de caucho en la que se insertaba el extremo de una bureta que contenía la mezcla valorante. La valoración se realizaba adicionando gota a gota, y procurando espaciar lo suficiente en las proximidades del punto final con objeto de garantizar el equilibrio térmico entre el interior del tubo y el agua de la cubeta.

Para facilitar la visión del momento de desaparición de turbidez, se disponía de una lupa con foco luminoso en la parte anterior de la cubeta transparente, mientras que en la parte posterior se colocaba una cartulina con franjas coloreadas.

El esquema del montaje experimental se muestra en la figura 3.2

Una vez alcanzado el punto final se pesaba el tubo en el que se había efectuado la valoración y se calculaba la cantidad, en peso, adicionada. De este modo se evitaba el medir volúmenes y densidades de las mezclas valorantes. La balanza utilizada fue Mettler modelo PC440.

En las zonas de la curva de solubilidad próximas al par inmiscible y al punto crítico, la desaparición de turbidez se producía gradualmente, por lo que el punto final quedaba indeterminado, y en estos casos se repetía la valoración hasta una buena reproductibilidad en los resultados.

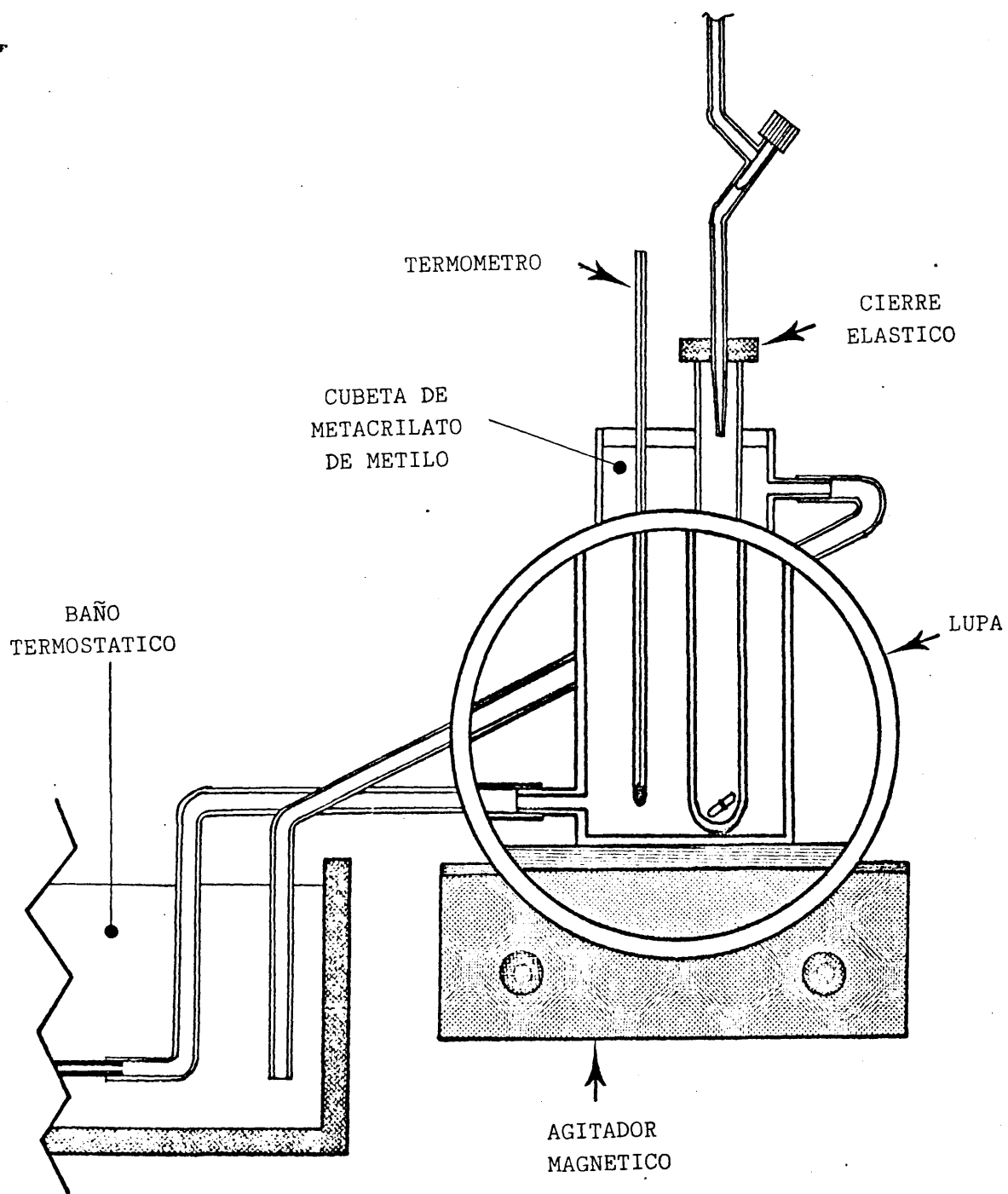


Figura 3.2 Esquema del montaje experimental de valoración hasta la desaparición de la turbidez

3.2.2 RECTAS DE REPARTO

Para determinar las rectas de reparto de cada uno de los sistemas cuternarios estudiados, se seleccionaron una serie de mezclas globales iniciales en la zona heterogénea y, tras obtener por separado las fases en equilibrio, se procedió a su análisis.

3.2.2.1 Selección de mezclas globales iniciales

La selección de mezclas globales en la zona heterogénea se hizo de modo que los resultados obtenidos en el análisis de las fases en que se separan, se pudieran correlacionar de forma adecuada para definir las relaciones entre las composiciones conjugadas para toda la zona bifásica.

En la figura 3.3(a) se ha representado uno de los planos seccionales - que se definieron para determinar la superficie de solubilidad. Las mezclas globales iniciales se toman en esos planos a lo largo de una línea operativa que une el vértice Mn con el punto O, que es el punto medio de la arista A D. Los puntos que definen cada una de las mezclas globales se situaban, regularmente espaciados, en el interior de la zona heterogénea, y el número y la distancia entre ellos era función de la amplitud de la zona bifásica.

En general, para un sistema A-B-C-D, con el par A-D parcialmente - miscible, el conjunto de mezclas globales iniciales viene representado en la figura 3.3(b). La composición de una mezcla representada por el punto P viene definida - por la relación entre la proporción de B y C dada por Mn, la relación entre la proporción de A y D dada por O y, la cantidad de B mas C que corresponde a la distancia hasta la arista A D.

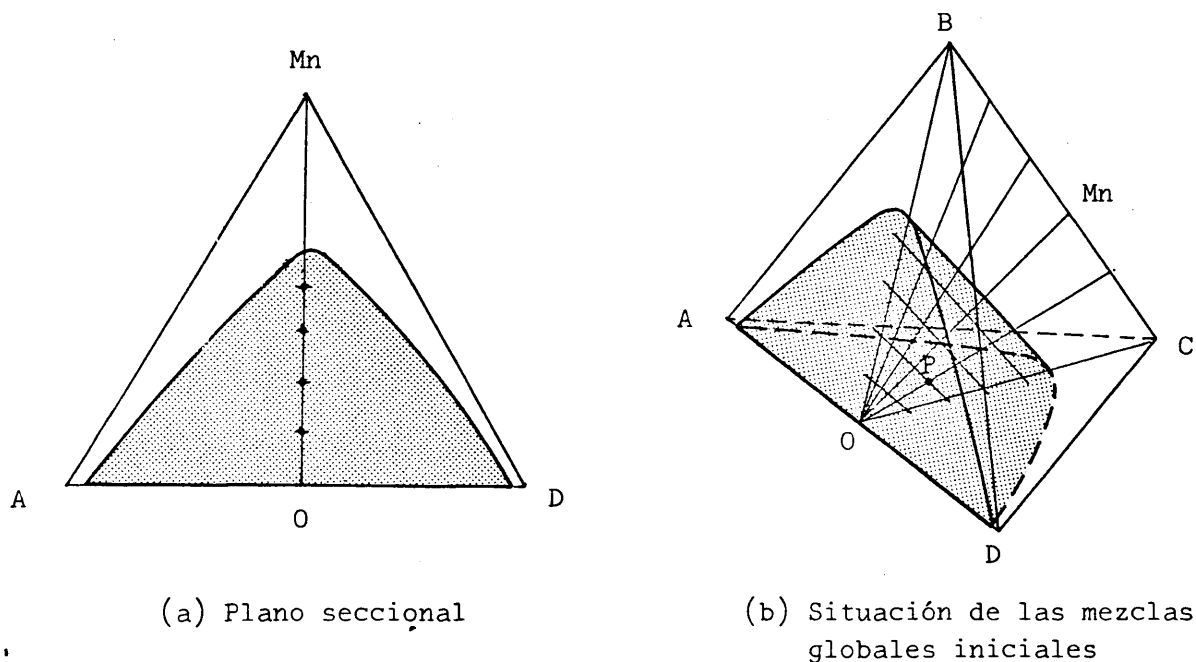


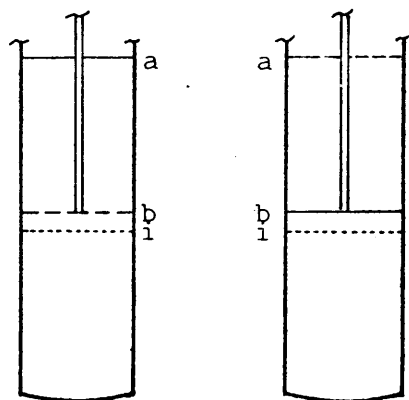
Figura 3.3 Selección de las mezclas globales iniciales para la determinación de las composiciones de equilibrio

3.2.2.2 Obtención y separación de las fases cojugadas

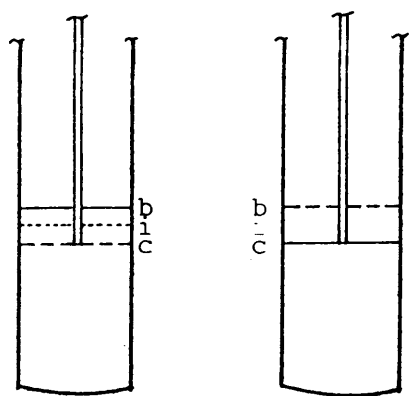
Definida la composición de las mezclas globales iniciales, como se ha expuesto anteriormente, su preparación se realizó por pesada en tubos de cierre hermético, con tapón roscado y junta de teflón.

Cada tubo conteniendo la mezcla global se agitaba energicamente y se sumergía en un termostato estabilizado a 25 ± 0.1 °C. Al cabo de una hora, tiempo que se comprobó era suficiente para que se alcanzase el equilibrio térmico, se volvía a agitar el tubo y se colocaba de nuevo en el baño termostático. La cubeta del baño utilizado era de metacrilato de metilo transparente, lo que permitía observar con nitidez como se producía la clarificación al separarse por gravedad cada una de las fases. El tiempo necesario para que cada fase se viera completamente transparente variaba de una mezcla a otra, dependiendo fundamentalmente de la diferencia de densidades entre fases y de la proximidad al punto crítico. Después de estos procesos se procedía a tomar una porción de cada una de las fases, para lo cual se utiliza —

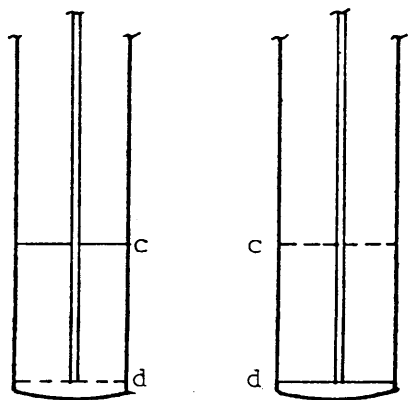
ban jeringas de vidrio con aguja de acero inoxidable y se operaba según el esquema siguiente:



Con una jeringa, situando la aguja en el nivel b, se tomaba la cantidad de fase superior comprendida entre los niveles a y b.



Una segunda jeringa se utilizaba para eliminar los restos de fase superior. Para ello se introducía la aguja hasta el nivel c y se aspiraba, tomando parte de la fase inferior, desde c hasta la interfase i, y todo lo que quedaba de fase superior, desde b hasta i.



Con una tercera jeringa se tomaba la porción de fase inferior situada entre los niveles c y d. Operando de la forma indicada era muy improbable la posible contaminación de una fase con la otra.

Las porciones de cada una de las fases se pesaban y se procedía a determinar la proporción de cada compuesto.

3.2.2.3 Análisis de las fases conjugadas

La determinación del ácido acético se realizó por neutralización ácido-base y, todos los demás componentes de los distintos sistemas se analizaron utilizando la técnica de cromatografía de gases.

i) Neutralización ácido-base

El análisis de ácido acético en el sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo, se realizó por neutralización con hidróxido sódico, utilizando fenolftaleína como indicador. Con objeto de realizar todas las determinaciones en peso y no precisar la medida de volúmenes de sosa añadidos, se procedió como se indica a continuación:

La porción de fase acuosa tomada de cada muestra se llevaba a un erlenmeyer que contenía cierta cantidad de agua bidestilada y el indicador. Se valoraba con la solución adecuada de sosa determinando por pesada la cantidad adicionada. Para obtener la concentración de ácido de la muestra se habían valorado previamente una serie de patrones de composición similar a la de la fase, con concentración de ácido conocida, y determinado exactamente la cantidad de ácido que se neutralizaba con cada gramo de solución básica adicionado.

Con la fase orgánica se operaba de forma similar, si bien, los erlenmeyers donde se realizaba la neutralización de la muestra problema y de los patrones, contenían cierta cantidad de etanol para evitar la formación de dos fases al añadir sosa acuosa.

ii) Cromatografía de gases

El análisis de agua, acetona, 1 butanol, 2 butanona y cloroformo se realizó por la técnica de cromatografía de gases.

Se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo 5840A, con detector de conductividad térmica, horno de dos columnas independientes y bloque de inyección, controlado mediante un procesador digital multifunción e integrador.

Se empleó helio como gas portador.

Se eligieron columnas de soporte sólido formado por el copolímero de estireno-divinilbenceno, con una superficie específica de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, construidas de acero inoxidable, de 2 m de longitud y 1/8" de diametro interno.

Las mejores condiciones para las que se encontró una buena resolución para todos los compuestos, en las distintas concentraciones que se presentaban, fueron:

Temperatura del horno 150 a 170 °C, condiciones isotermas.

Temperatura del bloque de inyección 5 °C superior a la del horno

Temperatura del detector de conductividad 275 °C

Caudal de flujo del gas portador $36 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Sensibilidad de pendiente 0.40 mV/min.

Las variables de atenuación y velocidad del papel registrador se modificaron, según los casos, para conseguir una adecuada presentación de los cromatogramas.

El volumen de inyección varió entre 0.4 y 1.0 μl .

Entre los distintos métodos de análisis cuantitativo se eligió el método

del patrón interno, que consiste en adicionar a la muestra problema y a los patrones una sustancia distinta a las que intervienen en la mezcla, en cantidad conocida, que toma el procesador como base de correcciones. La elección de este método se hizo por dos motivos fundamentales: por una parte, no precisa que el volumen de muestra problema inyectada sea exactamente el mismo que el de la muestra patrón que se utiliza como calibración, eliminandose así un importante factor de error; por otra parte, la selección de una sustancia apropiada como patrón interno, de modo que sea totalmente miscible con ambas fases, tiene como consecuencia la inmediata estabilización de cada fase, aunque la temperatura sea inferior a 25 °C que es la temperatura de equilibrio.

El patrón interno seleccionado fué etanol que cumple con las condiciones citadas, comprobandose además en pruebas previas, que presentaba un amplio rango de respuesta lineal en las concentraciones utilizadas.

El procedimiento seguido fué basicamente como sigue:

En primer lugar se determinó de forma aproximada la composición de las rectas de reparto para los sistemas ternarios y cuaternarios. En los sistemas ternarios este cálculo se hizo midiendo los índices de refracción de las fases conjugadas e interpolando en una gráfica construida previamente que daba los índices de refracción de la curva binodal en función de la composición. Para los sistemas cuaternarios se estimó el porcentaje aproximado de cada compuesto, por interpolación lineal porcentuada de cada fase cuaternaria entre las fases ternarias correspondientes.

Obtenida la composición aproximada se prepararon una serie de mezclas con proporciones similares a las estimadas, a las que se añadía etanol en cantidad conocida. De esta forma se disponía de una serie de mezclas patrones que cubrían todo el rango de concentraciones previsibles. A las muestras a analizar también se les añadía etanol en proporción similar a la de los patrones.

Para determinar la composición de cada muestra problema se inyectaba primero la mezcla patrón de composición mas próxima y superior a la de la muestra a analizar. Se efectuaba la calibración introduciendole al procesador los datos de la mezcla patrón, eliminando del análisis el componente mayoritario. A continuación se pasaba una segunda mezcla patrón en la que los componentes a determinar se encontraran en proporción inferior a la de la muestra problema y se analizaba, comprobándose si los resultados eran correctos, o sea si se reproducían las composiciones conocidas de la segunda mezcla patrón. Finalmente se analizaba la muestra problema y si las concentraciones obtenidas eran efectivamente intermedias entre las de las mezclas patrones inyectadas anteriormente, el resultado se consideraba correcto.

Concluido el análisis de cada recta de reparto, se comprobaba si se verificaban los balances de materia para cada componente entre la mezcla global y las fases conjugadas.

3.3 ESTIMACION DE ERRORES

Tanto en la obtención de la superficie de solubilidad como en las rectas de reparto, es muy difícil hacer el cálculo exacto de los errores del método experimental, pues entran en juego diversos factores difícilmente evaluables que pueden afectar en mayor o menor medida a los resultados (posible subjetividad en la apreciación del punto final de desaparición de turbidez, posibles evaporaciones parciales, etc.).

Consecuentemente la estimación de errores sólo cabe hacerla teniendo en cuenta la reproductibilidad de los resultados experimentales. Así, en la determinación de las curvas de solubilidad se encontró que en la mayoría de las valoraciones los resultados se reproducían con unas variaciones que eran inferiores al 0.2 %, expresando los datos en tanto por ciento en peso; de aquí que las composiciones de solubilidad se presentan con una cifra decimal. Para las fases conjugadas, determinadas por análisis, caben unas consideraciones similares con la particularidad de que

para los compuestos presentes en poca proporción, menos de 6 a 7 %, la primera cifra decimal del tanto por ciento en peso, se reproducía prácticamente en todos los casos, por lo que los resultados se presentan con tres cifras significativas, siendo la última solo indicativa.

4 . RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1.1 ELECCION DE LOS METODOS DE REPRESENTACION DE LOS DATOS DE EQUILIBRIO

Tal como se expuso en la Introducción, para la representación del equilibrio líquido-líquido cuaternario, se utilizan figuras espaciales y sus proyecciones así como otras figuras planas.

Los modelos espaciales se usan fundamentalmente con fines descriptivos cualitativos, debido a que permiten visualizar completamente la región heterogénea, dando idea de su forma y tamaño. Su utilización cuantitativa no es recomendable por la dificultad de su exacta construcción y de un uso adecuado. Teniendo en cuenta que los sistemas ternarios se ilustran casi generalmente por triángulos equiláteros, puede derivarse que el modelo mas adecuado para mostrar los sistemas cuaternarios es el tetraedro regular. En efecto, el tetraedro regular es la figura mas utilizada para representar cualitativamente los sistemas de cuatro componentes y presenta además la ventaja frente a los otros modelos espaciales (ver apartado 2.2.1), de no distorsionar la dimensión de ningún par binario o sistema ternario constituyente, frente a otros del mismo sistema, lo cual resulta muy adecuado a fines ilustrativos.

Para representar cuantitativamente los datos de equilibrio, se distingue entre datos de solubilidad y datos de rectas de reparto. Se han propuesto y utilizado distintos métodos; a continuación se hace una revisión crítica al objeto de seleccionar los que son mas apropiados para los sistemas cuaternarios con un par de compuestos parcialmente miscibles. Como resultado de la revisión también se proponen modificaciones o nuevas formas de representación, tanto para la superficie de solubilidad como para las rectas de reparto.

4.1.1.1 Representación de la superficie de solubilidad.

Para representar la superficie de solubilidad se utilizan fundamentalmente proyecciones de los modelos espaciales. La proyección mas adecuada debe ser aquella en que aparezcan claramente diferenciadas todas las curvas experimentales—que se hayan obtenido para definir la superficie; debe ser además de facil construcción y permitir la adecuada interpolación entre las curvas experimentales.

Para los sistemas cuaternarios con un par de compuestos parcialmente miscibles, se definió en el apartado 3.2.1.1 cuales eran los planos mas apropiados—para caracterizar la supérficie de solubilidad. En la figura 4.1 se esquematizan estos planos, así como las curvas de saturación resultantes de la intersección con la —superficie de solubilidad, para un sistema A-B-C-D con el par A-D parcialmente miscible.

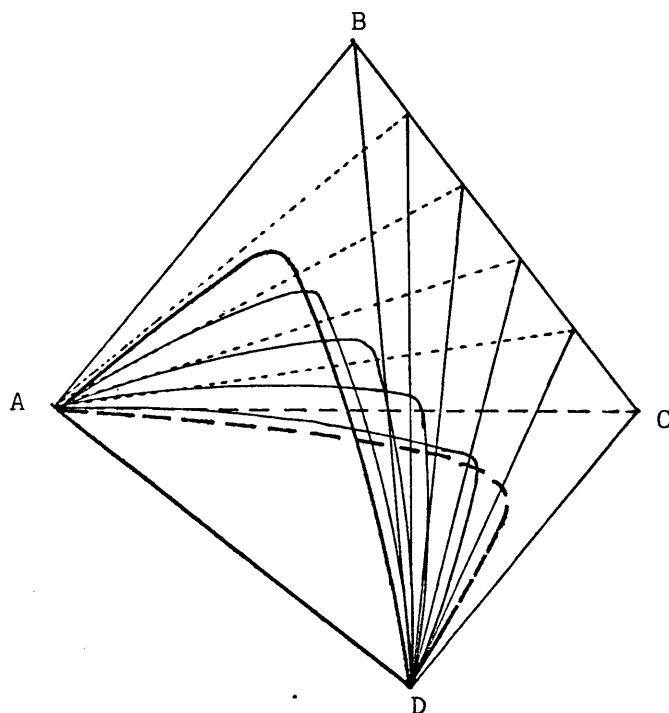
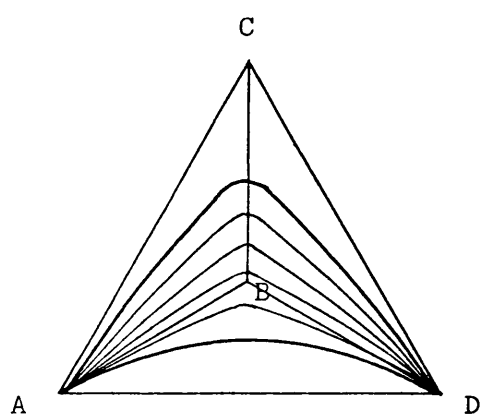
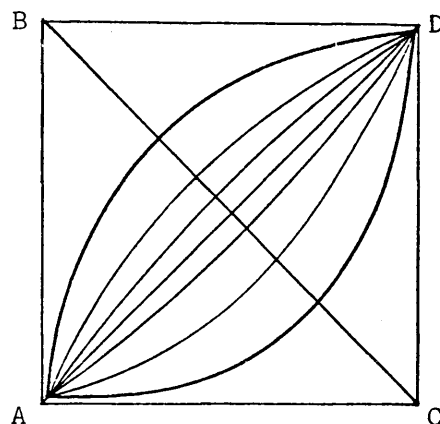


Figura 4.1 Curvas de solubilidad ternarias y cuaternarias resultantes de la intersección de los distintos planos seccionales con la superficie de solubilidad

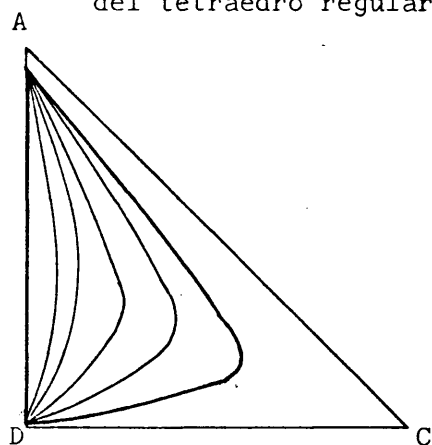
En la figura 4.2 se esquematizan las distintas formas de representación de la superficie de solubilidad del sistema A-B-C-D.



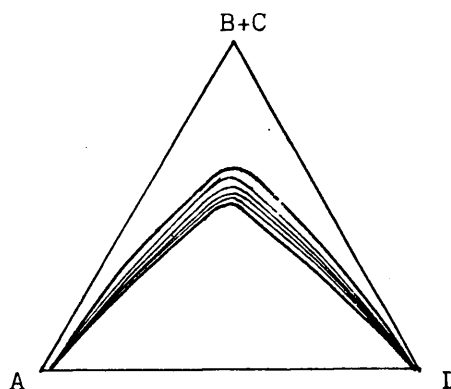
(a) Proyección sobre una cara del tetraedro regular



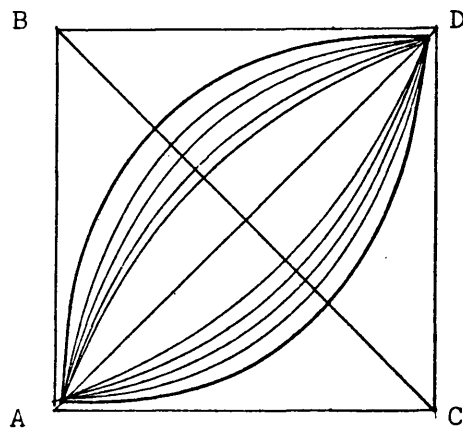
(b) Proyección del tetraedro regular sobre un plano paralelo a las aristas AD y BC



(c) Proyección del tetraedro trirectángulo



(d) Proyección sobre la base del prisma equilátero recto



(e) Representación por el método de Frolov

Figura 4.2 Formas de representación de la superficie de solubilidad

Las proyecciones representadas en 4.2(a) y 4.2(d) utilizan coordenadas triangulares, por lo que no permiten el cambio arbitrario de escalas tan fácilmente— como las otras representaciones que utilizan coordenadas rectangulares. En la proyección del tetraedro trirectángulo, figura 4.2(c), no aparece reflejada la curva perteneciente al ternario A-B-C de la figura 4.1, por coincidir su proyección con el lado A D. Quedan pues dos métodos de representación que en principio son apropiados por contener todas las curvas de solubilidad experimentales, permitiendo la interpolación entre ellas, y utilizar coordenadas rectangulares, que son la proyección de Cruikshank y col. (1950) y el método de Frolova y Frolov (1969). La decisión última sobre el método mas apropiado se debe hacer en base a la mayor facilidad de construcción a partir de los datos experimentales.

En la representación de Cruikshank, las coordenadas de un punto P , figura 4.3, vienen dadas en función de su composición por:

$$x_0 = (X_D - X_A) (\sqrt{2}/2)$$

$$y_0 = (X_C - X_B) (\sqrt{2}/2)$$

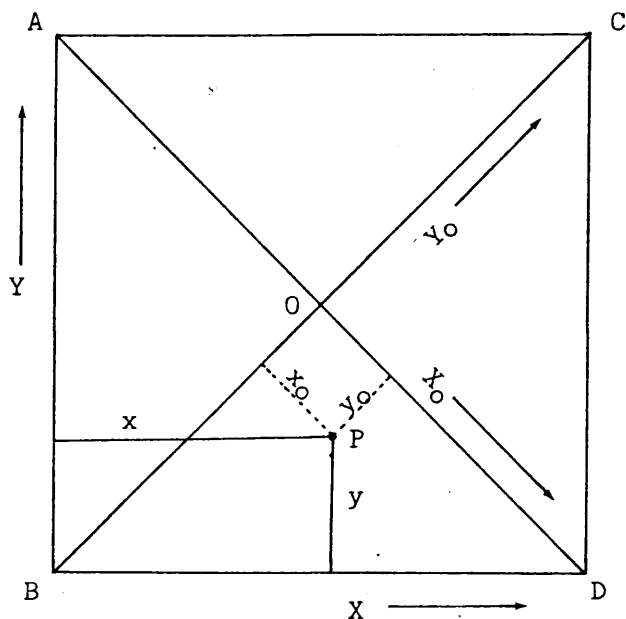


Figura 4.3 Cambio del origen de coordenadas en la proyección propuesta por Cruikshank

Para aplicar las ecuaciones anteriores Cruikshank consideró el origen de coordenadas en el punto O donde se cruzan las diagonales y la dirección y sentido de los ejes que se señala en la figura. Se puede llegar a unas ecuaciones mas sencillas situando el origen de coordenadas en uno de los vértices del cuadrado, como por ejemplo el vértice B, ya que haciendo la rotación y traslación correspondiente, resulta

$$x = X_C + X_D$$

$$y = X_A + X_C$$

en donde desaparece el factor $\sqrt{2}$ y la posibilidad de números negativos.

El método de Frolova y Frolov precisa el transformar la composición cuaternaria de cada punto en dos composiciones ternarias, (vease apartado 2.2.2.1) lo cual es relativamente mas complicado que las sencillas operaciones de la representación anterior.

Se considera por tanto, que la representación mas útil para la superficie de solubilidad es la proyección ortogonal del tetraedro regular sobre un plano paralelo a dos aristas, con la modificación citada relativa a la situación del origen de coordenadas.

4.1.1.2 Representación de las composiciones en equilibrio

Se han propuesto tres métodos distintos para correlacionar las composiciones de las fases en equilibrio (vease apartado 2.2.2.2).

El método de Smith es muy laborioso ya que precisa de una gran cantidad de datos de equilibrio y de numerosos cálculos posteriores para obtener por interpolación las razones L y R.

Powers (1954) y Treybal (1963), proponen curvas de distribución combi

nadas en las que se utiliza como parámetro la distribución de un compuesto a distintas concentraciones constantes. Debido a que no se puede conocer de antemano las composiciones de las fases conjugadas en que se separa una mezcla global determinada es muy difícil obtener directamente puntos experimentales en los que se mantenga constante la concentración de un compuesto determinado. En consecuencia, para la construcción de las curvas que requiere el método se necesitarían muchos datos experimentales, e incluso, operar por interpolación.

El método que se considera mas apropiado es el propuesto por Chang y Moulton (1953). Se basa en hacer la experimentación de forma que varíe sistemáticamente y en forma ordenada la mezcla global inicial, tomando esa variación como parámetro para la correlación posterior de los datos de equilibrio (apartado 2.2.2.2) Este método permite utilizar directamente los datos experimentales de equilibrio para la construcción de las curvas de distribución. A partir de las gráficas resultantes se pueden resolver los dos problemas típicos siguientes:

a) Dada una mezcla global situada en el plano elegido para la experimentación, se puede encontrar la composición de las fases conjugadas en que se separa. Los autores no indicaron la forma de obtener las fases conjugadas cuando la mezcla global inicial no se encuentra en el citado plano.

b) Dada la composición de una fase, se puede encontrar la composición de la fase en equilibrio con ella mediante una iteración gráfica.

En el presente trabajo se ha adaptado a los sistemas con un par de compuestos parcialmente miscibles, la metodología propuesta por Chang y Moulton para los sistemas con dos pares de compuestos parcialmente miscibles. Si se considera el sistema A-B-C-D, con el par A-D parcialmente miscible, se ha seleccionado el plano de experimentación en el que $X_A = X_D$ y, dentro de él, se ha variado sistemáticamente la relación X_B/X_C y la cantidad de $X_B + X_C$ (apartado 3.2.2.1). De esta forma, es posible hacer ocho representaciones, una por compuesto y fase, como la esquematizada en la figura 4.4, donde $M_n = X_C/(X_B+X_C)$ y $X_M = X_B+X_C$ para la mezcla

inicial. Con ellas se pueden resolver los mismos problemas indicados en el apartado anterior.

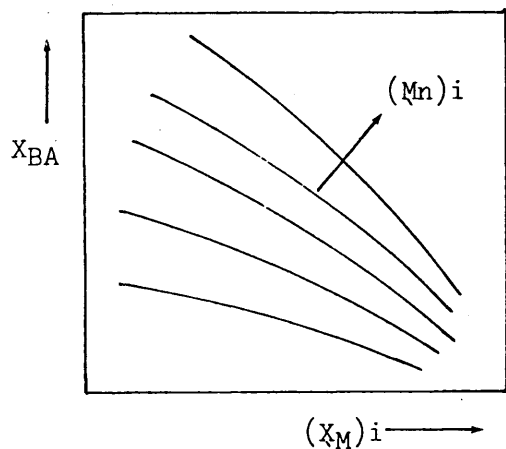


Figura 4.4 Representación del equilibrio por el método de Chang y Moulton

Con objeto de evitar el proceso iterativo necesario para obtener la composición de la fase en equilibrio con otra fase dada, que se debe emplear cuando se usan las gráficas anteriores, en este trabajo se propone la construcción de curvas de distribución como las esquematizadas en la figura 4.5.

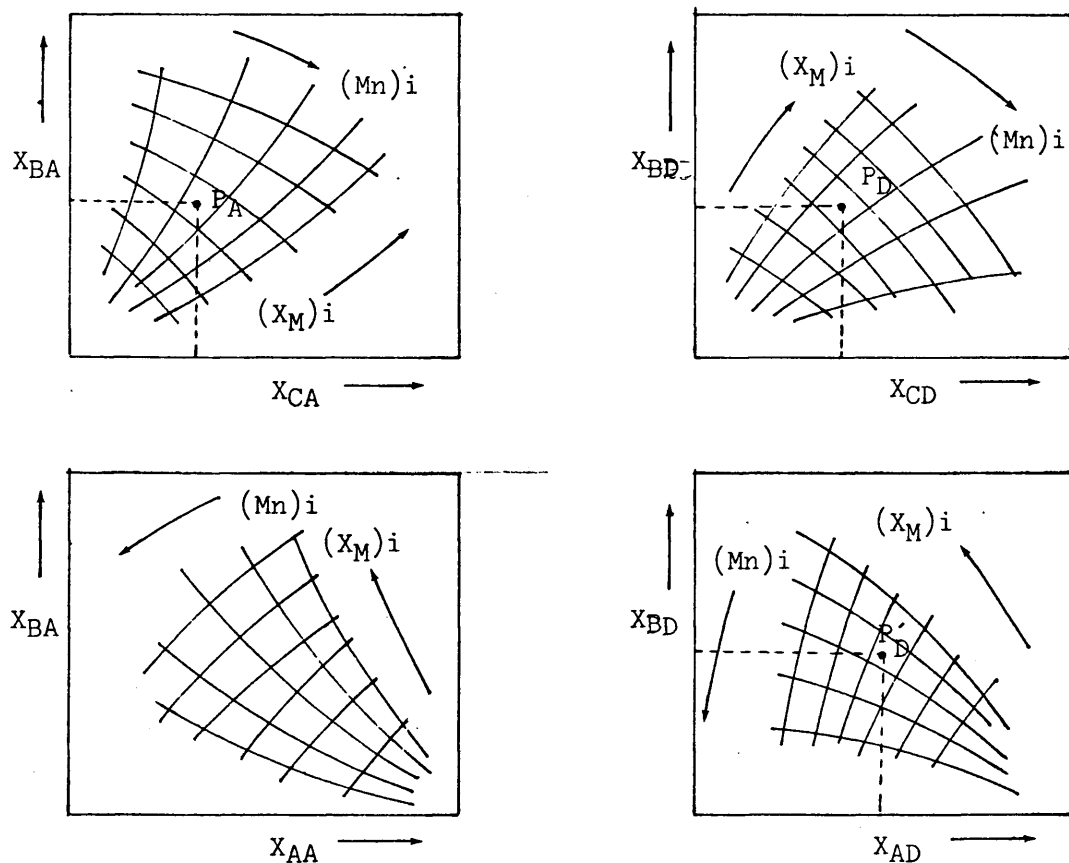


Figura 4.5 Representación del equilibrio propuesta en la presente investigación

El manejo de estas gráficas es muy sencillo. Si se conoce la fase rica en A, a partir de X_{BA} y de X_{CA} se sitúa el punto P_A . Por interpolación se obtiene el valor de los parámetros $(Mn)_i$ y $(X_M)_i$. Con los valores obtenidos se sitúan los puntos P_D y P'_D en las gráficas correspondientes a la fase rica en D y se lee directamente las concentraciones X_{BD} , X_{CD} y X_{DD} , calculando X_{AD} por diferencia a 100%. Si la composición que se conoce es la de la fase orgánica se opera de forma similar. El problema de dada una mezcla global, obtener la composición de las fases conjugadas en que se separa, se resuelve de forma inmediata situando en todas las gráficas los valores de $(Mn)_i$ y $(X_M)_i$. Otra propiedad de interés de estas curvas de distribución es que permiten conocer cuando un punto cuaternario cualquiera pertenece a la superficie de solubilidad; para ello basta comprobar si, situando las composiciones del punto en las dos gráficas de la fase a que corresponda, define en ambas los mismos valores de los parámetros.

Ya se ha indicado que los datos experimentales de equilibrio que se utilizan en estas representaciones, se han obtenido para mezclas globales iniciales situadas en el plano en que $X_A = X_D$,

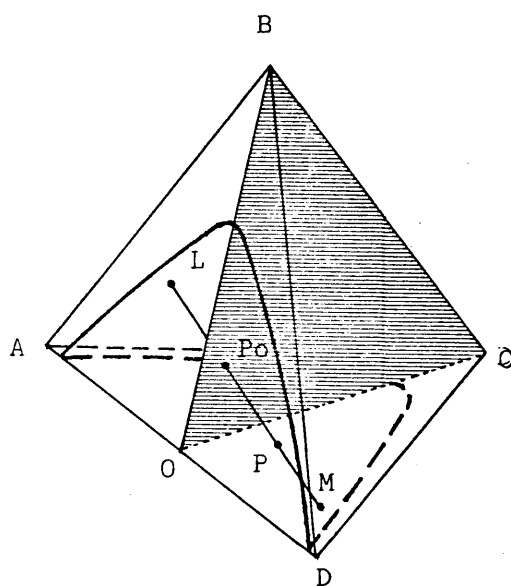


Figura 4.6 Fases conjugadas en que se separa la mezcla dada por el punto P

por tanto, los parámetros que definen las relaciones de distribución entre ambas fases, solo son válidos para mezclas globales situadas en dicho plano, OBC en la figura 4.6. - Cuando una mezcla global perteneciente a la zona heterogénea, como la dada por el punto P, se encuentra fuera del plano OBC, para obtener las fases conjugadas M y N en que se separa, hay que encontrar el punto Po que es el de intersección de la recta de reparto MN con el plano OBC. - Para ello se sugieren dos procedi-

mientos iterativos; uno de ellos utiliza cualquiera de los métodos de representación ya descritos y el otro precisa el uso de una nueva construcción gráfica.

El primer procedimiento consiste en suponer la composición correspondiente al punto P_0 , obtener la recta de reparto LM utilizando las gráficas anteriores y los parámetros correspondientes al valor de P_0 supuesto y, comprobar, si el punto P pertenece a la citada recta. Se puede demostrar que la condición de que P pertenezca a la recta LM es equivalente a :

$$\frac{(X_A+X_C)_P - (X_A+X_C)_L}{(X_A+X_C)_M - (X_A+X_C)_L} = \frac{(X_B+X_C)_P - (X_B+X_C)_L}{(X_B+X_C)_M - (X_B+X_C)_L} = \frac{(X_C+X_D)_P - (X_C+X_D)_L}{(X_C+X_D)_M - (X_C+X_D)_L}$$

donde los subíndices P, L y M indican respectivamente mezcla global inicial, fase L y fase M .

El segundo procedimiento consiste en representar los parámetros de distribución de las dos fases conjugadas en una única gráfica, de modo que las rectas de reparto estén definidas por los mismos valores de $(Mn)_i$ y $(X_M)_i$ en los extremos. Para esta representación se puede utilizar la proyección del tetraedro sobre un plano paralelo a dos aristas que no se corten, tal como se definió anteriormente. Realizando la proyección sobre dos planos distintos resulta la figura 4.7. Dada cualquier mezcla cuaternaria se sitúa el punto correspondiente a su composición sobre las dos proyecciones de la figura 4.7 y, se hace un tanteo gráfico para obtener los extremos de la recta de reparto correspondiente en puntos para los que $(Mn)_i$ y $(X_M)_i$ sean iguales en ambas fases y para las dos gráficas. De las coordenadas de los puntos extremos de las rectas de reparto se deduce directamente la composición de las fases en equilibrio.

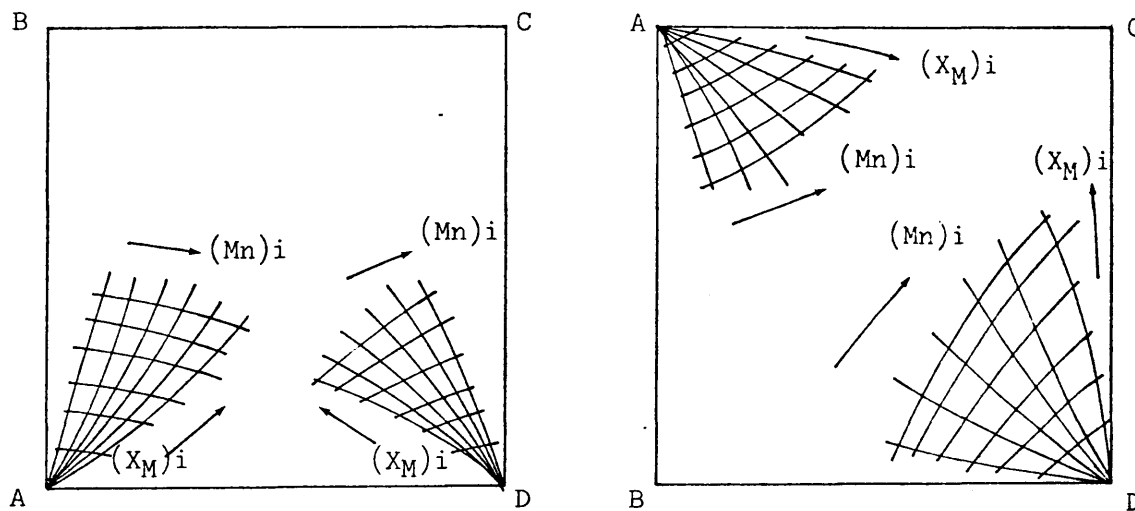


Figura 4.7 Representación completa de las composiciones de equilibrio del sistema A-B-C-D

4.1.2 PRESENTACION Y CORRELACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el presente apartado se detallan los puntos de solubilidad y las composiciones de las fases conjugadas de los sistemas estudiados. Tras una primera presentación en forma tabular, se hacen distintas representaciones parciales y globales de los datos de equilibrio de cada sistema.

Las curvas de solubilidad para los distintos planos seccionales se representan en coordenadas triangulares, obteniendo seis gráficas para cada sistema cuaternario, dos de las cuales se refieren a los sistemas ternarios de las caras que presentan inmiscibilidad. Para los sistemas ternarios de los que se tiene alguna referencia bibliográfica, se hace la comparación entre los puntos de solubilidad obtenidos en este trabajo y los de los otros autores. Además de representar individualmen

te las curvas de saturación, se hace también, para cada sistema cuaternario, dos — proyecciones de la superficie de solubilidad: en la primera de ellas se utiliza la proyección ortogonal del tetraedro sobre un plano paralelo a la arista que contiene el — par inmiscible y a la arista opuesta, que es, tal como se ha razonado en el apartado anterior, la representación mas adecuada para definir cuantitativamente toda la superficie de separación de fases; la otra proyección se realiza sobre un plano paralelo a dos aristas distintas y sirve para ilustrar de forma adecuada la forma y tamaño de la región heterogénea.

Las rectas de reparto obtenidas para cada linea operativa de experimentación, se presentan proyectadas en los distintos planos seccionales de cada sistema cuaternario. Las fases conjugadas de los sistemas ternarios que han sido estudiados por otros autores, se correlacionan dando la curva de distribución del compuesto — que es miscible con los otros dos; esta gráfica resulta adecuada para hacer la comparación de los resultados experimentales bibliográficos y los del presente trabajo . Además, para cada serie de rectas de reparto de los sistemas ternarios, se aplican las correlaciones empíricas de Hand (1930) y Othmer-Tobias (1942); estas correlaciones han sido utilizadas por algunos autores como criterios semiempíricos para — comprobar la bondad de los resultados experimentales, (Nowakowska y col. (1956), Joy y Kyle (1970), Linek y col. (1973), y otros), no obstante, Carniti y col. (1978), hacen un análisis crítico de ellas y consideran solo medianamente apropiada a estos efectos la de Hand. Por otra parte, se hace la representación conjunta de las composiciones conjugadas de cada sistema cuaternario, aplicando tres tipos distintos de correlaciones gráficas, tal como se ha justificado en el apartado anterior

A continuación se hace la exposición y discusión de los resultados experimentales para cada uno de los sistemas cuaternarios estudiados.

4.1.2.1 Sistema AGUA-ACETONA-ACIDO ACETICO-CLOROFORMO

SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD

Tal como se justifica en el apartado 3.2.1.1, para determinar la superficie de solubilidad se han analizado los planos seccionales ternarios y cuaternarios que se esquematizan en la figura 4.8

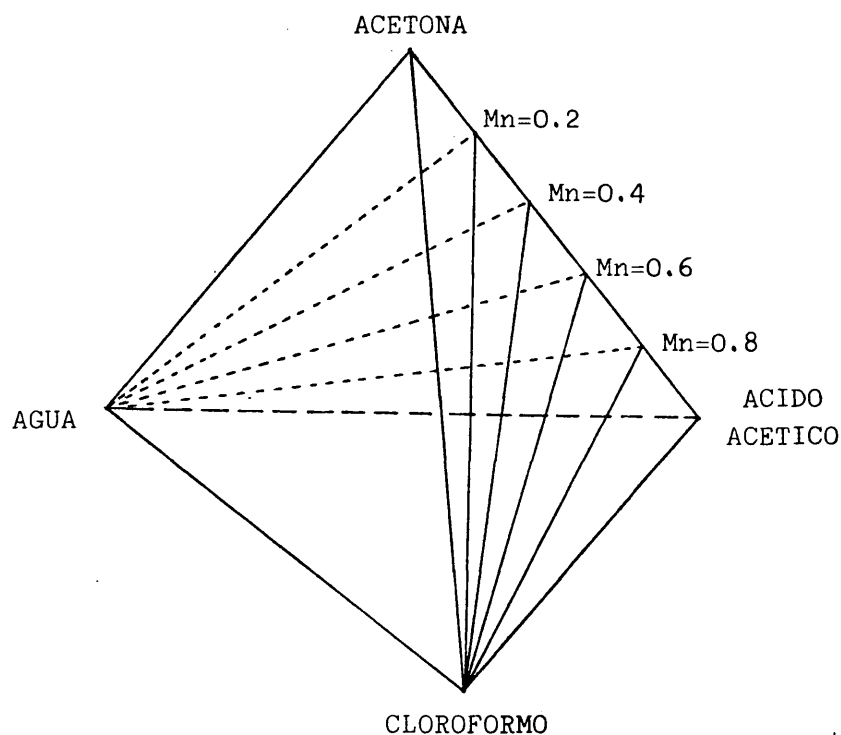


Figura 4.8 Planos seccionales analizados para la determinación de la superficie de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Ac. Acético-Cloroformo

Los puntos que se especifican han sido obtenidos por el método de turbidez descrito anteriormente, siguiendo el esquema de valoración que se indica en la figura 4.9

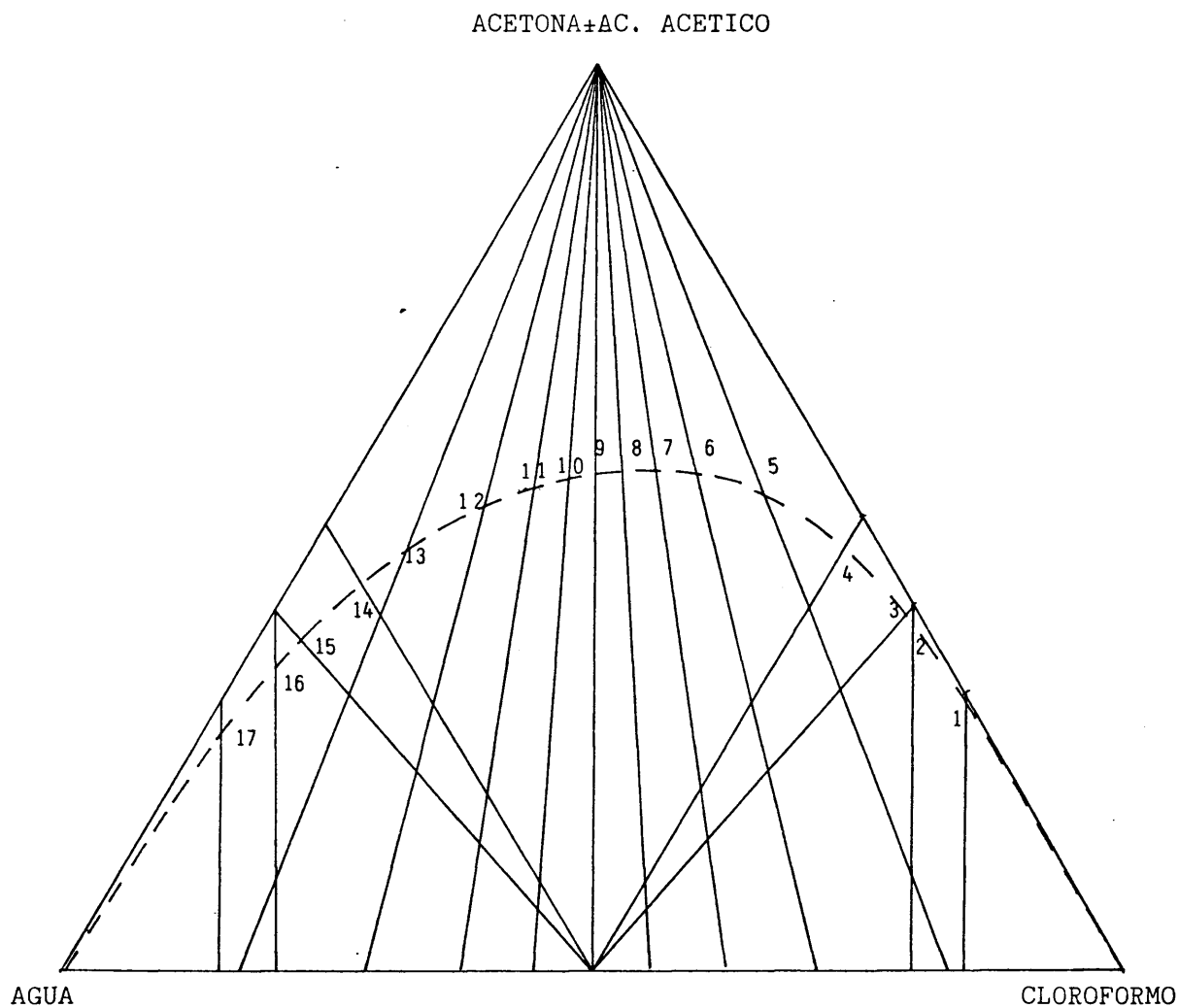


Figura 4.9 Esquema de valoración para la determinación de las curvas de solubilidad de los planos seccionales

Las composiciones extremas de cada línea de valoración son las que se indican a continuación .

<u>Punto</u>	<u>MEZCLA VALORADA</u>	<u>MEZCLA VALORANTE</u>
1	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{3}{17}$	$\frac{\text{Mn}}{\text{Cloroformo}} = \frac{3}{7}$
2	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{1}{4}$	$\frac{\text{Mn}}{\text{Cloroformo}} = \frac{2}{3}$
3	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{1}{1}$	$\frac{\text{Mn}}{\text{Cloroformo}} = \frac{2}{3}$
4	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{1}{1}$	$\frac{\text{Mn}}{\text{Cloroformo}} = \frac{1}{1}$
5	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{1}{5}$	Mn
6	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{2}{5}$	Mn
7	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{3}{5}$	Mn
8	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{4}{5}$	Mn
9	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{1}{1}$	Mn
10	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{5}{4}$	Mn
11	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{5}{3}$	Mn
12	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{5}{2}$	Mn
13	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{5}{1}$	Mn
14	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{1}{1}$	$\frac{\text{Mn}}{\text{Agua}} = \frac{1}{1}$
15	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{1}{1}$	$\frac{\text{Mn}}{\text{Agua}} = \frac{2}{3}$
16	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{4}{1}$	$\frac{\text{Mn}}{\text{Agua}} = \frac{2}{3}$
17	$\frac{\text{Agua}}{\text{Cloroformo}} = \frac{17}{3}$	$\frac{\text{Mn}}{\text{Agua}} = \frac{3}{7}$

Los resultados se expresan tabulados en tanto por ciento en peso en las siguientes tablas :

Plano ternario AGUA-ACETONA-CLOROFORMO

$$M = \frac{\% \text{ Ac. Acético}}{\% \text{ Acetona} + \% \text{ Ac. Acético}} = 0$$

Tabla 4.1

Plano cuaternario AGUA-M₁-CLOROFORMO

$$M_1 = \frac{\% \text{ Ac. Acético}}{\% \text{ Acetona} + \% \text{ Ac. Acético}} = 0.2$$

Tabla 4.2

Plano cuaternario AGUA-M₂-CLOROFORMO

$$M_2 = \frac{\% \text{ Ac. Acético}}{\% \text{ Acetona} + \% \text{ Ac. Acético}} = 0.4$$

Tabla 4.3

Plano cuaternario AGUA-M₃-CLOROFORMO

$$M_3 = \frac{\% \text{ Ac. Acético}}{\% \text{ Acetona} + \% \text{ Ac. Acético}} = 0.6$$

Tabla 4.4

Plano cuaternario AGUA-M₄-CLOROFORMO

$$M_4 = \frac{\% \text{ Ac. Acético}}{\% \text{ Acetona} + \% \text{ Ac. Acético}} = 0.8$$

Tabla 4.5

Plano ternario AGUA-ACIDO ACETICO-CLOROFORMO

$$M = \frac{\% \text{ Ac. Acético}}{\% \text{ Acetona} + \% \text{ Ac. Acético}} = 1$$

Tabla 4.6

Tabla 4.1 Datos para la superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo. Plano ternario con Mn = 0.0

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% CLOROFORMO</u>
Binario	0.07	0	99.93 (*)
1	1.2	27.8	71.0
2	2.0	36.0	62.0
3	2.3	38.1	59.7
4	3.9	46.1	50.0
5	7.3	56.0	36.7
6	11.5	59.8	28.7
7	14.7	60.8	24.5
8	17.4	60.8	21.8
9	19.9	60.2	19.9
10	22.5	59.5	18.0
11	26.2	58.1	15.7
12	31.3	56.2	12.5
13	39.8	52.2	8.0
14	50.0	45.8	4.2
15	59.6	38.1	2.4
16	62.0	36.0	2.0
17	71.1	27.8	1.1
Binario	99.31	0	0.69 (*)

(*) La solubilidad de los pares binarios ha sido obtenida por análisis cromatográfico . El valor promediado por Sorensen y Arlt (1979) , a partir de recopilación de datos binarios anteriores es :

<u>% AGUA</u>	<u>% CLOROFORMO</u>
0.09	99.91
99.22	0.78

Tabla 4.2 Datos para la superficie de solubilidad a 25-°C del
sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo.Plano.
con Mn = 0.2

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% ACIDO ACETICO</u>	<u>% CLOROFORMO</u>
Binario	0.07	0	0	99.93
1	1.7	21.0	5.3	72.0
2	3.2	26.6	6.7	63.5
3	4.0	29.6	7.4	59.0
4	6.4	34.9	8.7	50.0
5	8.7	38.2	9.5	43.6
6	13.5	42.1	10.5	33.9
7	17.3	43.2	10.8	28.8
8	20.2	43.7	10.9	25.2
9	22.8	43.5	10.9	22.8
10	25.4	43.4	10.8	20.4
11	28.8	43.1	10.8	17.3
12	33.8	42.2	10.5	13.5
13	42.3	39.4	9.9	8.5
14	50.0	36.0	9.0	5.0
15	59.6	30.2	7.6	3.6
16	62.3	28.3	7.1	2.3
17	71.5	21.5	5.4	1.6
Binario	99.31	0	0	0.69

Tabla 4.3 Datos para la superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo.Plano con Mn = 0.4

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% ACIDO ACETICO</u>	<u>% CLOROFORMO</u>
Binario	0.07	0	0	99.93
1	2.6	15.2	10.1	72.1
2	4.1	19.0	12.6	64.2
3	5.5	21.5	14.3	58.8
4	8.3	25.0	16.7	50.0
5	9.4	26.0	17.4	47.2
6	14.9	28.7	19.1	37.3
7	18.9	29.7	19.8	31.6
8	22.0	30.3	20.2	27.5
9	24.4	30.7	20.5	24.4
10	27.1	30.8	20.5	21.6
11	30.5	30.7	20.5	18.3
12	35.4	30.2	20.2	14.2
13	43.3	28.8	19.2	8.7
14	50.0	26.6	17.7	5.7
15	59.3	22.5	15.0	3.2
16	62.9	20.7	13.8	2.6
17	71.8	15.9	10.6	1.7
Binario	99.31	0	0	0.69

Tabla 4.4 Datos para la superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo.Plano con Mn = 0.6

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% ACIDO ACETICO</u>	<u>% CLOROFORMO</u>
Binario	0.07	0	0	99.93
1	2.8	9.8	14.7	72.7
2	4.6	12.3	18.4	64.7
3	6.6	13.9	20.9	58.6
4	10.0	16.0	24.0	50.0
5	10.0	16.0	24.0	50.0
6	15.7	18.0	27.0	39.3
7	19.6	19.1	28.6	32.7
8	22.7	19.6	29.4	28.3
9	25.3	19.8	29.6	25.3
10	27.8	20.0	30.0	22.2
11	31.3	20.0	30.0	19.8
12	35.9	19.9	29.9	14.3
13	44.2	18.8	28.2	8.8
14	50.0	17.6	26.4	6.0
15	59.2	14.9	22.3	3.6
16	63.0	13.6	20.4	3.0
17	72.2	10.2	15.4	2.2
Binario	99.31	0	0	0.69

Tabla 4.5 Datos para la superficie de solubilidad a 25 °C del
sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo.Plano
con Mn = 0,8

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% ACIDO ACETICO</u>	<u>% CLOROFORMO</u>
Binario	0.07	0	0	99.93
1	3.0	4.80	19.2	73.0
2	5.0	6.0	23.9	65.1
3	7.6	6.8	27.2	58.4
5	10.4	7.6	30.2	51.8
4	11.4	7.7	30.9	50.0
6	16.2	8.7	34.6	40.5
7	20.3	9.2	36.8	33.8
8	23.5	9.4	37.8	29.3
9	25.8	9.7	38.7	25.8
10	28.3	9.8	39.3	22.6
11	31.6	9.9	39.6	18.9
12	36.4	9.8	39.2	14.6
13	44.6	9.3	37.2	8.9
14	50.0	8.8	35.0	6.2
15	59.0	7.4	29.6	4.0
16	63.2	6.7	26.9	3.2
17	72.2	5.1	20.5	2.2
Binario	99.31	0	0	0.69

Tabla 4.6 Datos para la superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo.Plano ternario con Mn = 1.0

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACIDO ACETICO</u>	<u>% CLOROFORMO</u>
Binario	0.07	0	99.93
1	3:2	23.6	73.2
2	5.8	28.5	65.7
3	8.5	33.3	58.2
5	10.6	36.2	53.2
4	12.0	38.0	50
6	16.3	42.8	40.9
7	20.3	46.0	33.7
8	23.2	47.8	29.0
9	25.4	48.8	25.4
10	27.9	49.8	22.3
11	31.3	50.0	18.7
12	36.1	49.5	14.4
13	45.3	45.9	8.8
14	50.0	43.4	6.6
15	58.8	37.0	4.2
16	63.6	33.1	3.3
17	72.2	25.6	2.4
Binario	99.31	0	0.69

En la figura 4.10 se representa la curva de solubilidad del sistema ternario Agua-Acetona-Cloroformo. En la misma gráfica se sitúan los puntos de solubilidad obtenidos por Brancker y col. (1940) y por Bancroft y Hubbard (1942) para este mismo sistema. Se puede apreciar que existe buena concordancia entre los resultados obtenidos en este trabajo y los de los otros autores.

En las figuras 4.11 a 4.14 se representan las curvas de solubilidad obtenidas por la intersección de los distintos planos seccionales con la superficie de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Ácido Acético-Cloroformo. Los respectivos valores que dan la situación de cada uno de los planos seccionales son $M_n = 0.2, 0.4, 0.6, \text{ y } 0.8$.

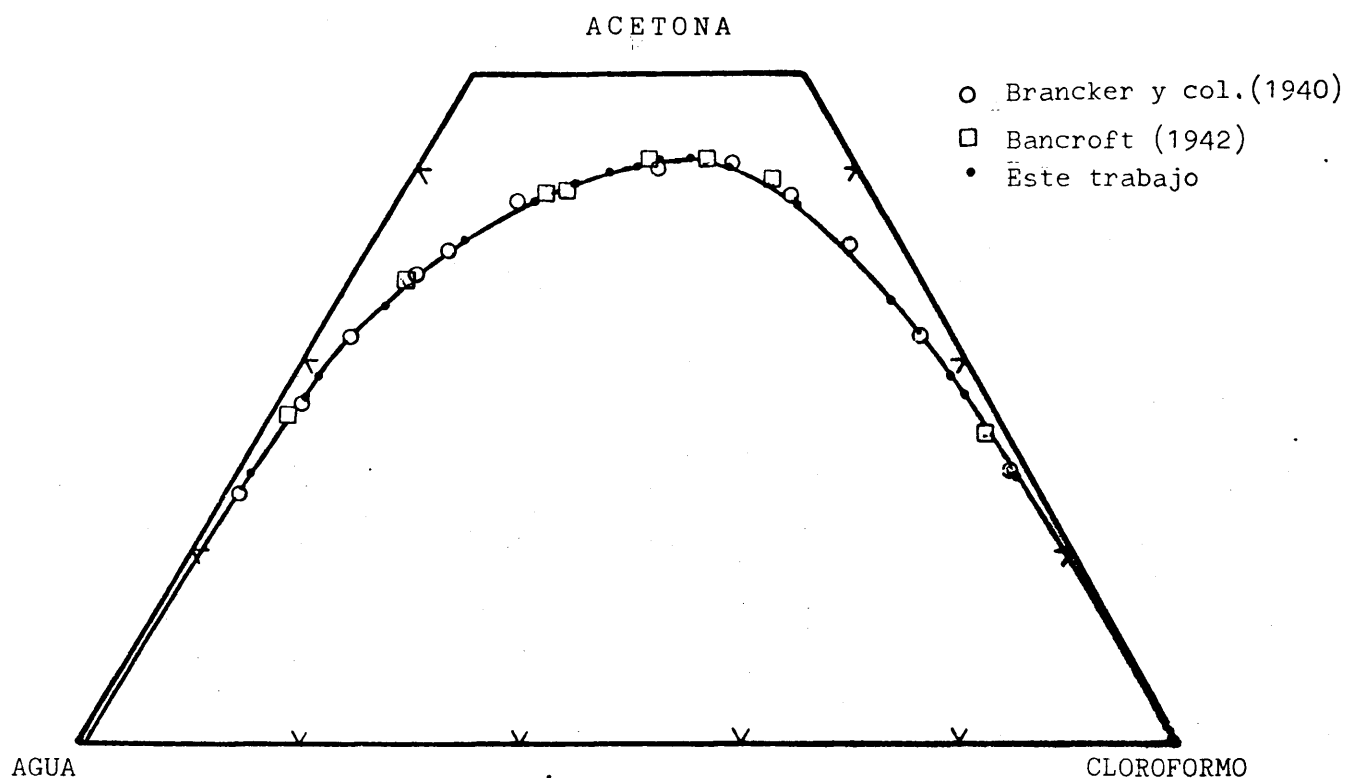


Figura 4.10 Curva de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Cloroformo

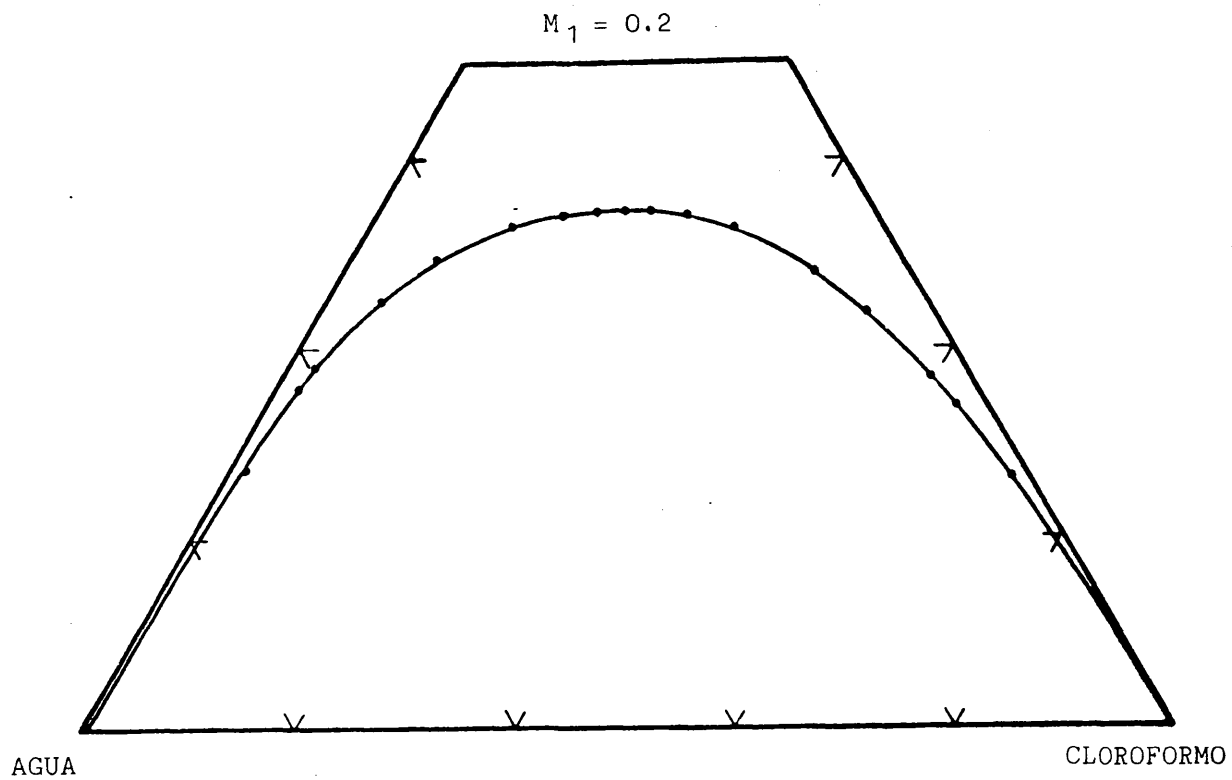


Figura 4.11 Curva de solubilidad del sistema Agua- M_1 -Cloroformo

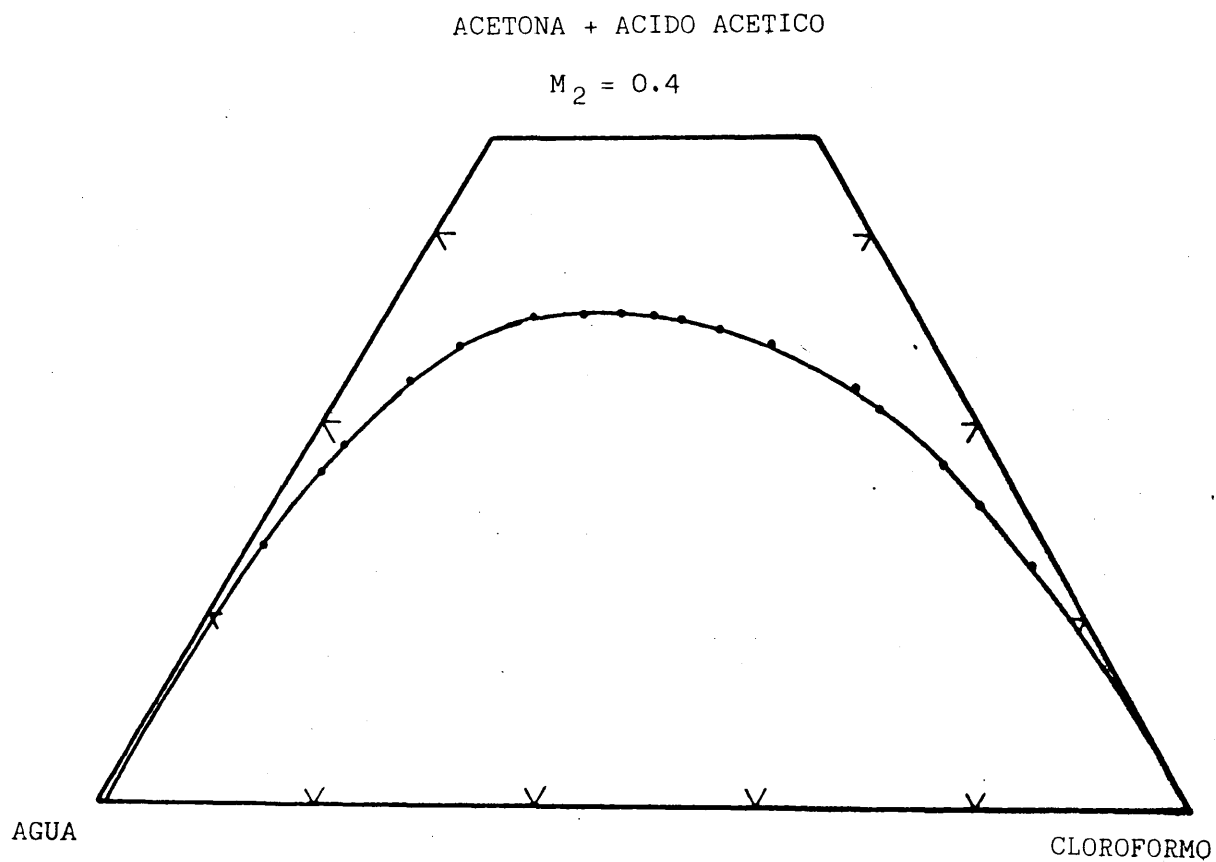


Figura 4.12 Curva de solubilidad del sistema Agua- M_2 -Cloroformo

$$M_3 = 0.6$$

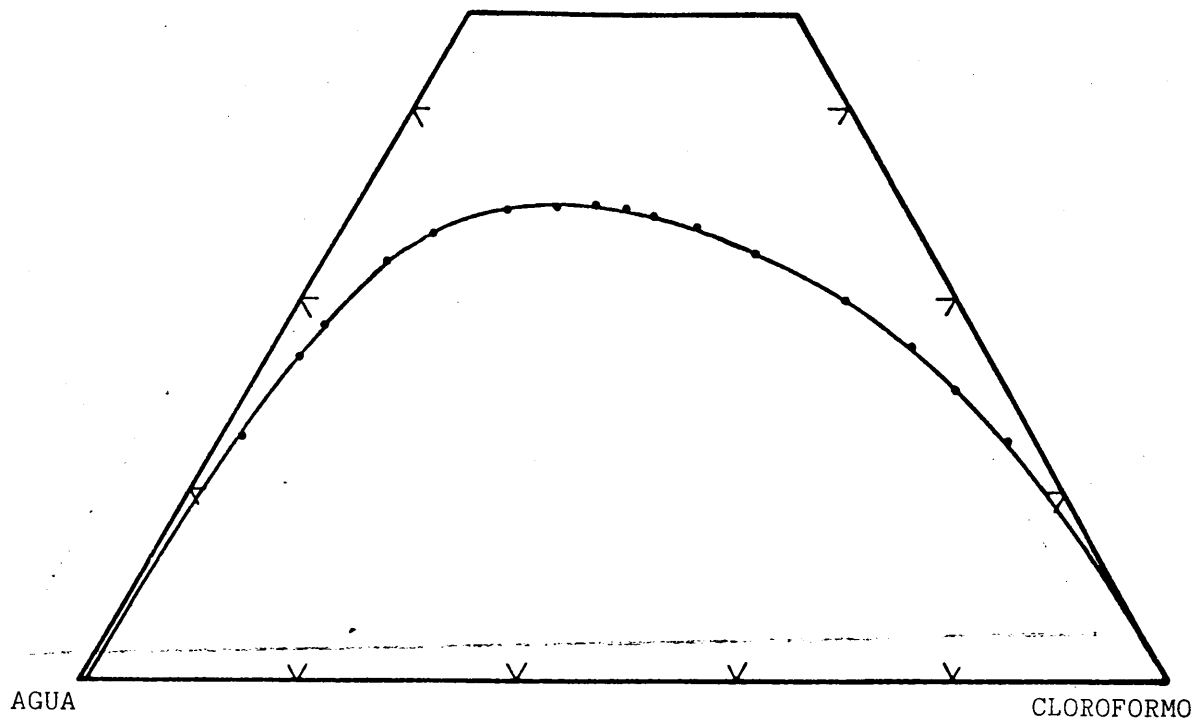


Figura 4.13 Curva de solubilidad del sistema Agua- M_3 -Cloroformo

$$M_4 = 0.8$$

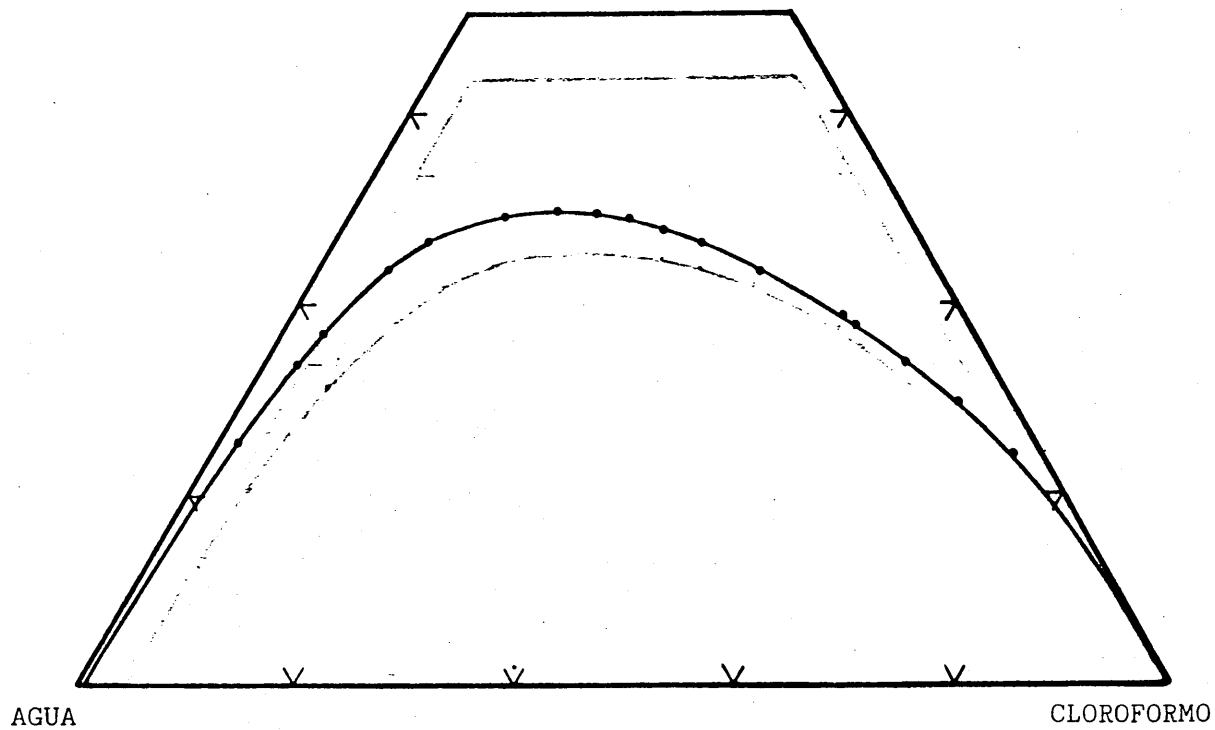


Figura 4.14 Curva de solubilidad del sistema Agua- M_4 -Cloroformo

En la figura 4.15 se representa la curva binodal del sistema ternario Agua-Acido Acético-Cloroformo. En la misma gráfica se han situado los datos de solubilidad obtenidos por Brancker y col.(1940) y por Othmer y Liangku (1960), para este mismo sistema. En general, se aprecia una buena concordancia entre los datos experimentales de este trabajo y los de los otros autores, si bien, en la zona alta de la curva, los valores de Brancker se sitúan ligeramente por encima que los de este trabajo, mientras que los de Othmer y Liangku se encuentran un poco por debajo.

En la figura 4.16 se representan todas las curvas de solubilidad obtenidas para el sistema cuaternario Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo. Se ha utilizado la proyección del tetraedro sobre un plano paralelo a las aristas Agua-Cloroformo y Acetona-Acido Acético. Esta representación permite la interpola -

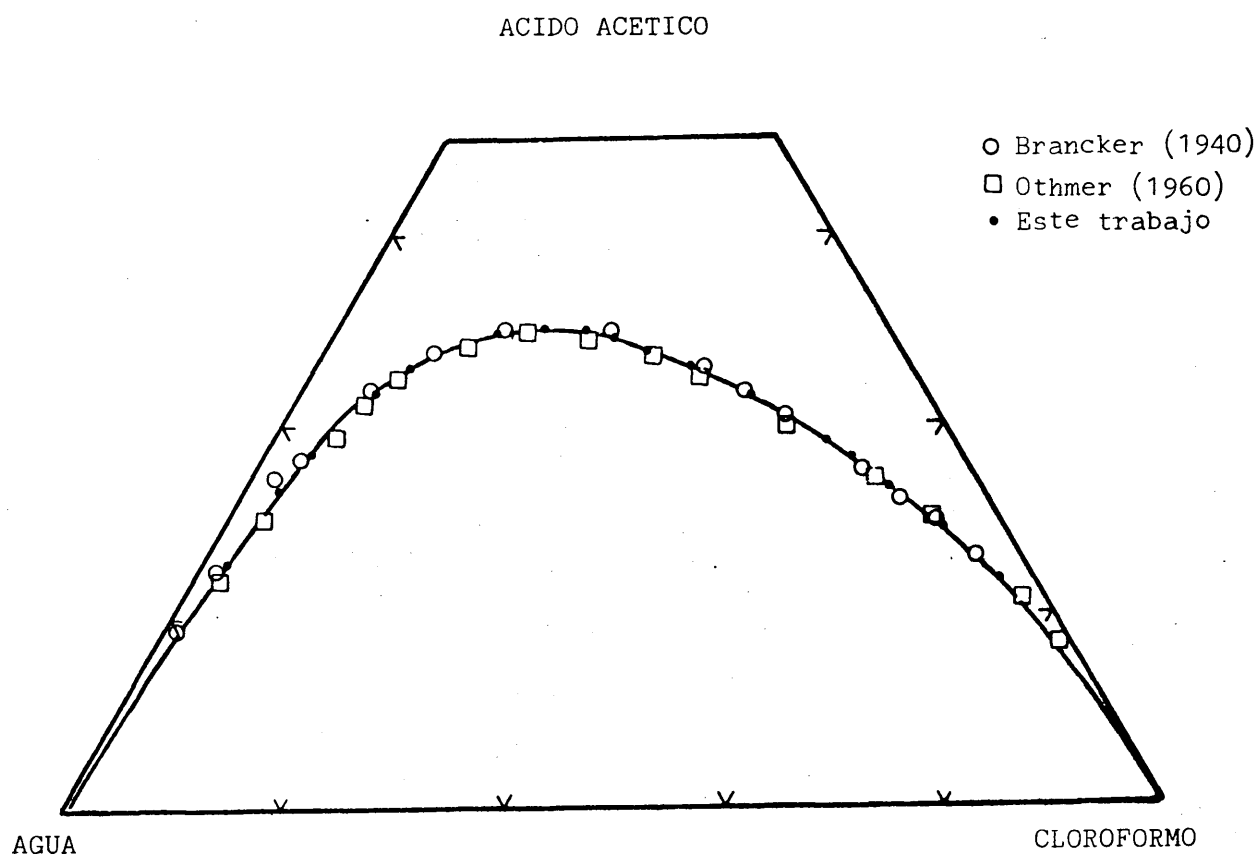


Figura 4.15 Curva de solubilidad del sistema Agua-Ac.Acético-Cloroformo

ción en toda la superficie de solubilidad.

En la figura 4.18 se representan las mismas curvas de solubilidad - que en la figura anterior, pero utilizando un plano de proyección paralelo a las aristas Agua-Acido Acético y Acetona-Cloroformo. Además, se han dibujado perfiles transversales de la superficie de solubilidad, obtenidos como se detalla en el apartado 4.2.2.1, que muestran una ligera curvatura de la zona orgánica.

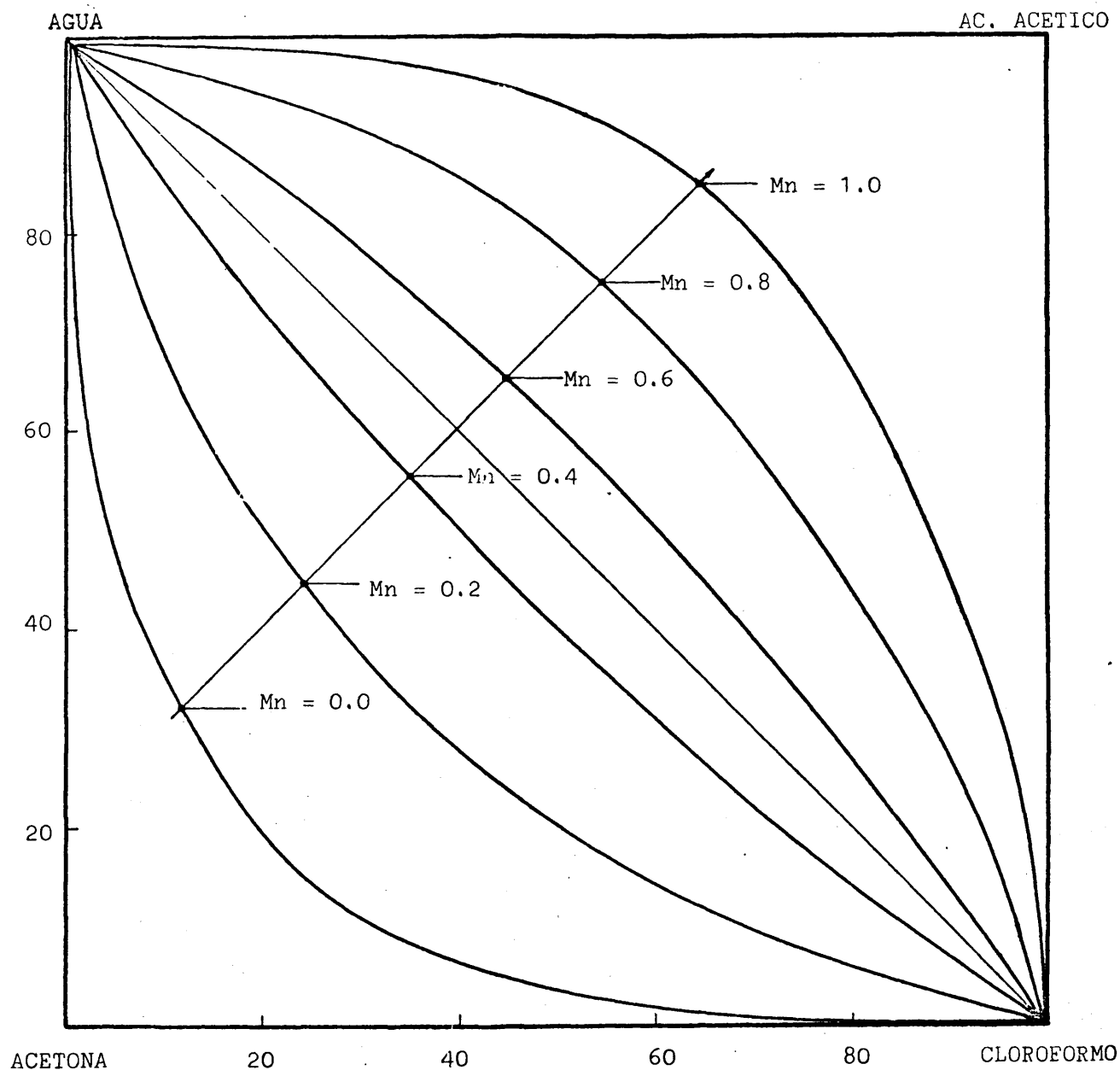


Figura 4.16 Superficie de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo

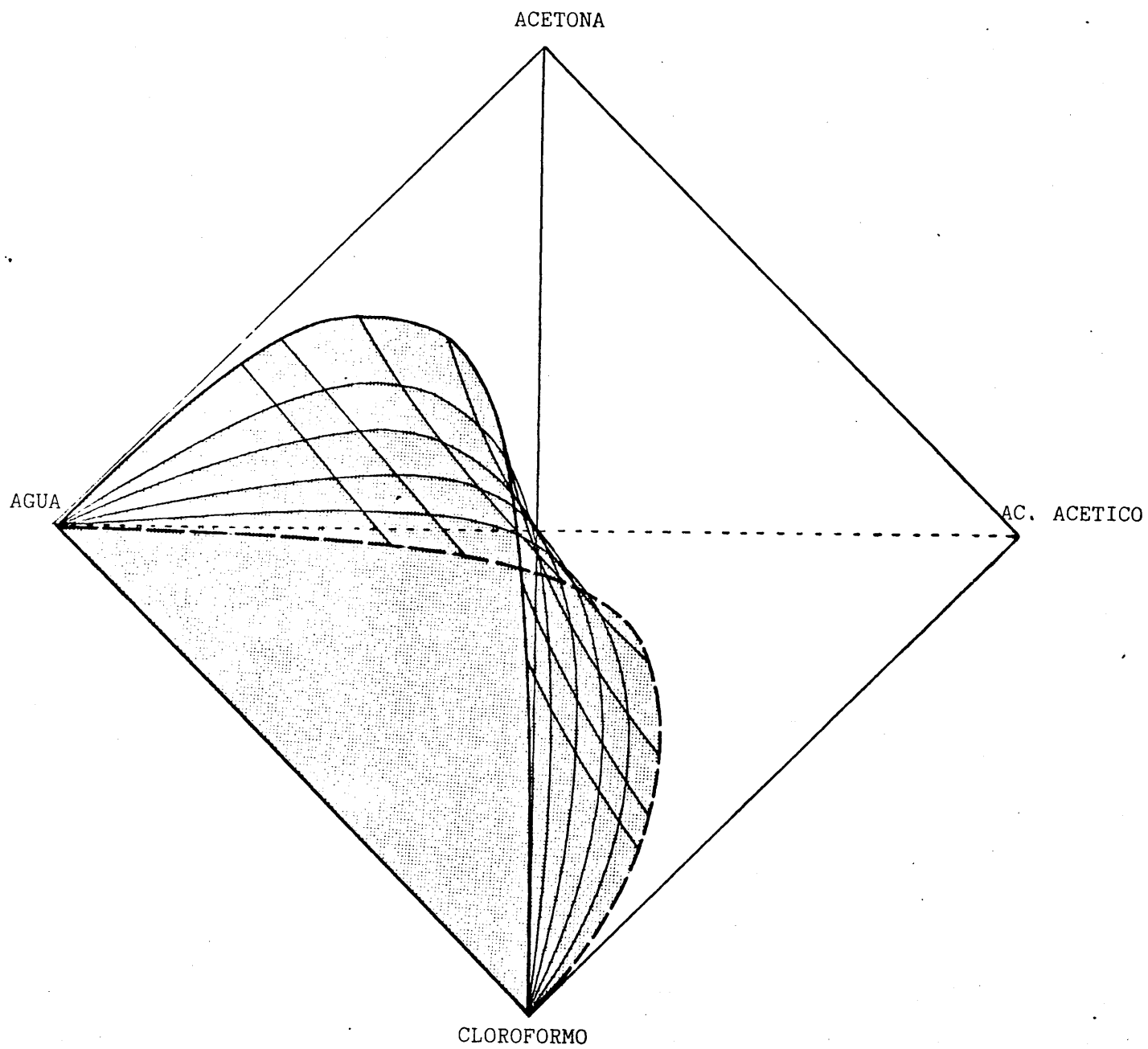


Figura 4.17 Representación de la zona inmiscible del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo

REGLAS DE REPARTO

Las rectas de reparto para el sistema Agua-Acetona-Acido Acético - Cloroformo, se obtuvieron a partir de las mezclas globales iniciales cuya composición viene definida por los puntos esquematizados en la figura 4.18, donde M_n es la relación (% Ac. Acético)/(% Acetona+% Ac. Acético), X_M es (% Acetona+% Ac. Acético) y, O es el punto medio de la arista Agua-Cloroformo.

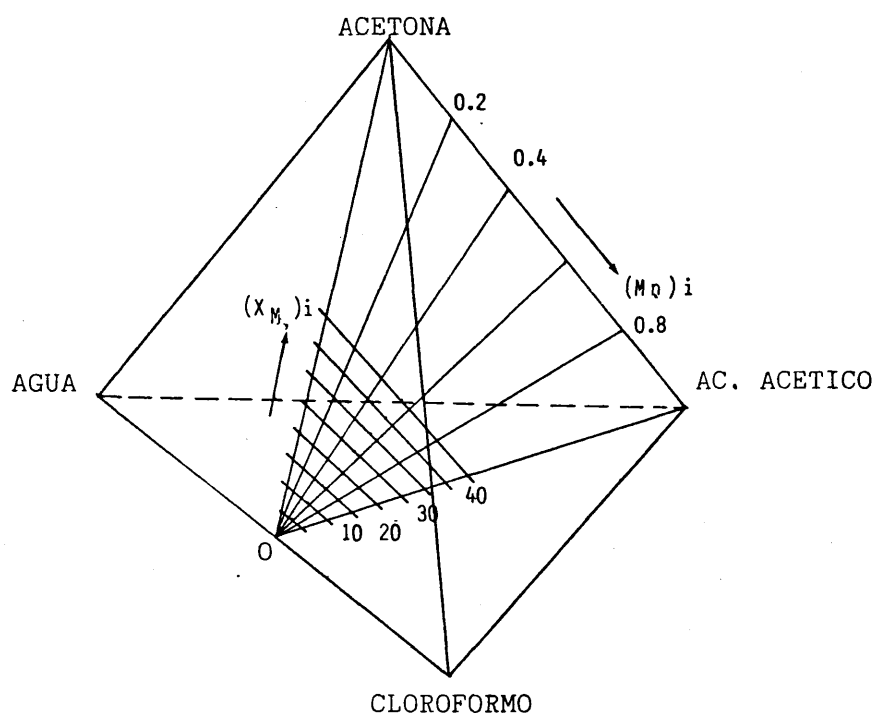


Figura 4.18 Esquema de los puntos representativos de las mezclas globales iniciales

Los resultados se presentan tabulados en tanto por ciento en peso , - dándose una tabla para cada valor de M_n .

Tabla 4.7 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo
Mezclas globales iniciales con Mn = 0.0

AGUA - ACETONA - ACIDO ACETICO - CLOROFORMO							Mn = 0.0
(X _M) inicial	FASE ACUOSA			FASE ORGANICA			
	% Agua	% Acetona	% Cloroformo	% Agua	% Acetona	% Cloroformo	
5	96.8	2.55	0.70	0.24	7.34	92.4	
10	93.8	5.60	0.62	0.45	14.0	85.6	
15	90.0	9.44	0.60	0.65	20.0	79.4	
20	86.2	13.2	0.64	1.00	25.9	73.2	
25	81.8	17.5	0.71	1.35	31.2	67.5	
30	77.5	21.7	0.84	2.00	36.5	61.5	
35	73.0	25.9	1.02	2.70	41.7	55.6	
40	68.0	30.8	1.23	3.70	46.4	49.9	

Tabla 4.8 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo
Mezclas globales iniciales con Mn = 0.2

AGUA - ACETONA - ACIDO ACETICO - CLOROFORMO								Mn = 0.2
(X) _{M inicial}	FASE ACUOSA				FASE ORGANICA			
	% Agua	% Acetona	%Ac.Acético	%Cloroformo	% Agua	% Acetona	% Ac.Acético	%Cloroformo
5	95.6	2.00	1.81	0.65	0.22	5.95	0.21	93.4
10	91.3	4.39	3.49	0.77	0.48	11.6	0.55	87.4
15	86.9	7.30	5.01	0.79	0.77	16.5	1.10	81.6
20	82.5	10.3	6.38	0.84	1.15	21.3	1.80	75.8
25	78.0	14.3	7.81	0.92	1.50	25.0	2.61	70.9
30	72.4	17.5	8.90	1.20	2.31	29.6	3.50	64.6
35	66.2	22.2	9.80	1.83	3.38	33.0	4.62	59.0
40	61.2	25.5	10.8	2.40	4.77	37.1	5.81	52.3

Tabla 4.9 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo.
Mezclas globales iniciales con Mn = 0.4

AGUA - ACETONA - ACIDO ACETICO - CLOROFORMO								Mn = 0.4
(X _M) inicial	FASE ACUOSA				FASE ORGANICA			
	% Agua	% Acetona	% Ac.Acético	% Cloroformo	% Agua	% Acetona	% Ac.Acético	% Cloroformo
5	94.0	1.50	3.71	0.79	0.17	4.60	0.33	94.9
10	88.9	3.35	6.89	0.81	0.35	8.83	1.12	89.7
15	83.6	5.55	9.81	1.03	0.59	12.7	2.09	84.7
20	78.4	7.90	12.4	1.27	0.99	16.2	3.10	79.5
25	73.1	10.4	15.0	1.50	1.57	19.5	4.81	74.1
30	67.0	13.6	17.3	2.15	2.41	22.5	6.50	68.6
35	61.2	16.5	19.3	3.00	3.75	25.5	8.50	62.2
40	54.5	19.9	21.2	4.40	5.45	28.0	10.8	55.8

Tabla 4.10 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo.
Mezclas globales iniciales con Mn = 0.6

AGUA - ACETONA - ACIDO ACETICO - CLOROFORMO										Mn = 0.6
(X _M) inicial	FASE ACUOSA				FASE ORGANICA					
	% Agua	% Acetona	%Ac.Acético	%Cloroformo	% Agua	% Acetona	% Ac.Acético	% Cloroformo		
5	93.0	0.84	5.50	0.70	0.17	3.20	0.40	96.3		
10	87.1	1.89	10.1	0.90	0.30	6.25	1.62	91.8		
15	81.0	3.40	14.5	1.10	0.50	8.85	3.00	87.7		
20	75.0	4.96	18.5	1.51	0.91	11.4	4.71	83.0		
25	69.5	6.41	22.1	2.01	1.51	14.1	6.92	77.5		
30	63.0	8.40	25.7	2.90	2.09	16.2	9.10	72.6		
35	57.2	10.3	28.6	3.89	3.39	18.4	11.8	66.4		
40	49.6	12.5	31.2	6.70	5.10	20.4	14.9	59.6		

Tabla 4.11 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo.
Mezclas globales iniciales con $M_n = 0.8$

AGUA - ACETONA - ACIDO ACETICO - CLOROFORMO									$M_n = 0.8$
$(X_M)_{\text{inicial}}$	FASE ACUOSA				FASE ORGANICA				
	% Agua	% Acetona	% Ac.Acético	% Cloroformo	% Agua	% Acetona	% Ac.Acético	% Cloroformo	
5	91.7	0.43	7.08	0.83	0.15	1.61	0.72	97.5	
10	84.6	1.03	13.3	1.03	0.24	3.10	2.02	94.7	
15	78.1	1.70	18.9	1.30	0.42	4.55	3.80	91.2	
20	71.7	2.25	24.2	1.91	0.62	6.18	5.82	87.4	
25	65.0	3.32	29.1	2.57	1.00	7.20	8.18	83.6	
30	58.5	4.31	33.4	3.79	1.51	8.40	10.7	79.4	
35	51.8	5.50	37.2	5.50	2.31	9.35	13.6	74.8	
40	44.4	6.84	40.3	8.50	3.70	10.1	17.0	69.2	

Tabla 4.12 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo.
Mezclas globales iniciales con Mn = 1.0

AGUA - ACETONA - ACIDO ACETICO - CLOROFORMO							Mn = 1.0
(X _M) inicial	FASE ACUOSA			FASE ORGANICA			
	% Agua	% Ac. Acético	% Cloroformo	% Agua	% Ac. Acético	% Cloroformo	
5	90.1	9.0	0.87	0.12	0.60	99.3	
10	82.4	16.5	1.09	0.18	2.28	97.5	
15	75.3	23.2	1.53	0.22	4.50	95.3	
20	68.4	29.4	2.22	0.36	6.81	92.8	
25	61.6	35.2	3.20	0.48	9.50	90.0	
30	55.1	40.3	4.63	0.73	12.3	87.0	
35	48.2	44.7	7.06	1.03	15.5	83.5	
40	41.1	48.2	10.7	1.51	19.0	79.5	

En la figura 4.19 se representan las rectas de reparto determinadas experimentalmente para el sistema ternario Agua-Acetona-Cloroformo. Los triángulos indican la composición de cada fase, mientras que los puntos especifican la posición de las mezclas globales iniciales en la región heterogénea. Se ha representado también la curva de solubilidad en la misma figura.

En la figura 4.20 se dibuja la curva de distribución de la acetona entre las dos fases. En la misma gráfica se han representado los puntos correspondientes a la distribución del equilibrio obtenida por Hand (1930), Brancker y col. (1940) y Bancroft y Hubbard (1942). Se puede observar la discrepancia de los resultados aportados por Brancker y col. frente a los de los otros autores y el presente trabajo.

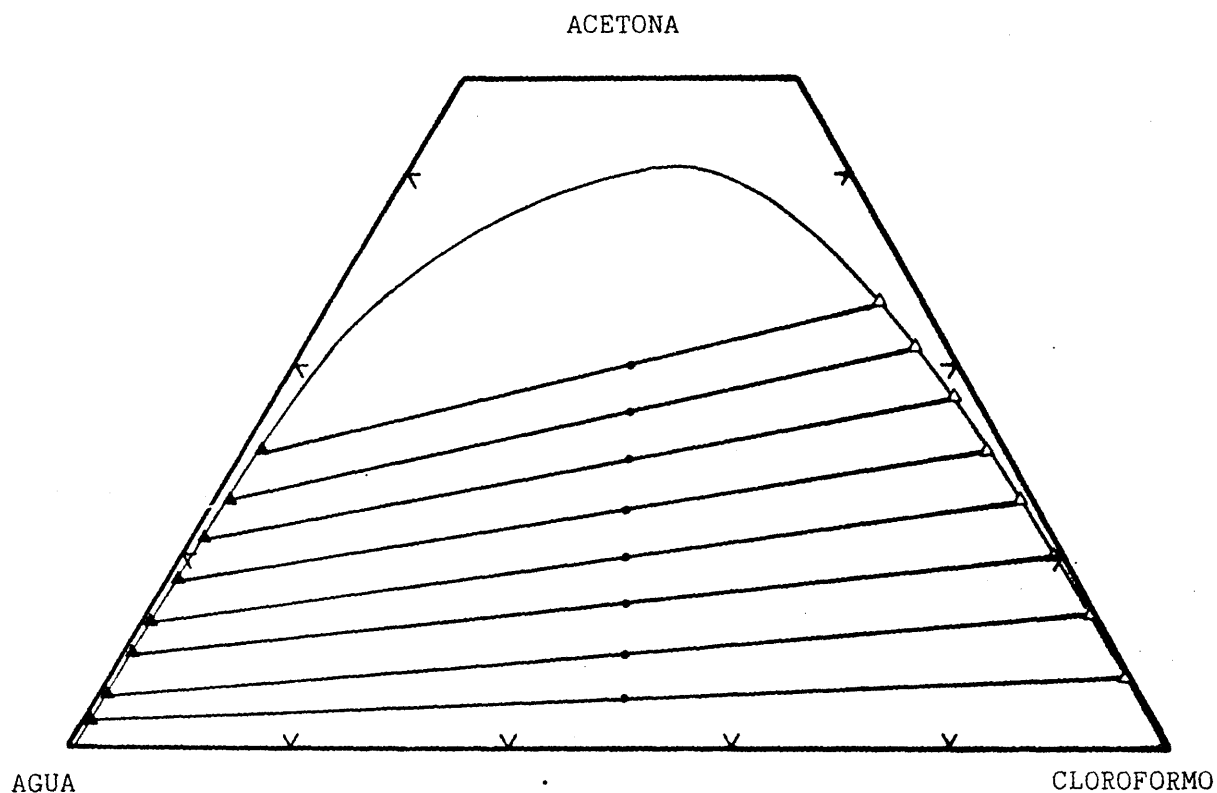


Figura 4.19 Rectas de reparto del sistema Agua-Acetona-Cloroformo

En las figuras 4.21 a 4.24 se representan las rectas de reparto correspondientes a las distintas líneas operativas cuaternarias del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo. Cada serie de rectas de reparto se proyecta sobre cada uno de los planos seccionales, considerados para determinar la superficie de solubilidad, a que pertenece cada línea operativa de mezclas globales iniciales. Cabe indicar, que las composiciones representadas en los extremos de las rectas de reparto, tienen valores de Mn distintos a los de cada plano de proyección,, siendo siempre superiores los de la fase acuosa (triángulos negros) y siempre inferiores los de la fase orgánica, indicando la afinidad del ácido acético por la fase acuosa.

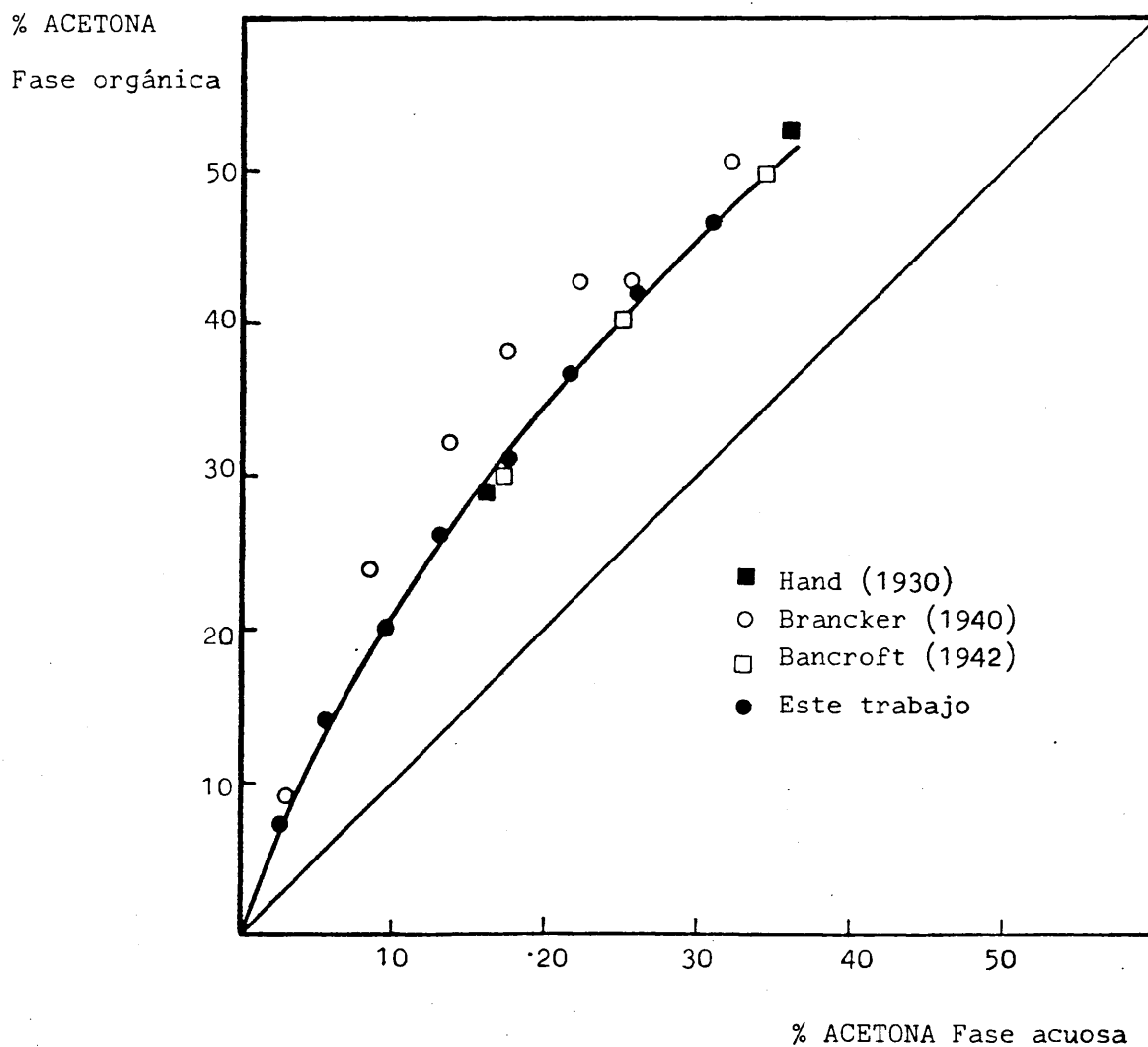


Figura 4.20 Curva de distribución del sistema Agua-Acetona-Cloroformo

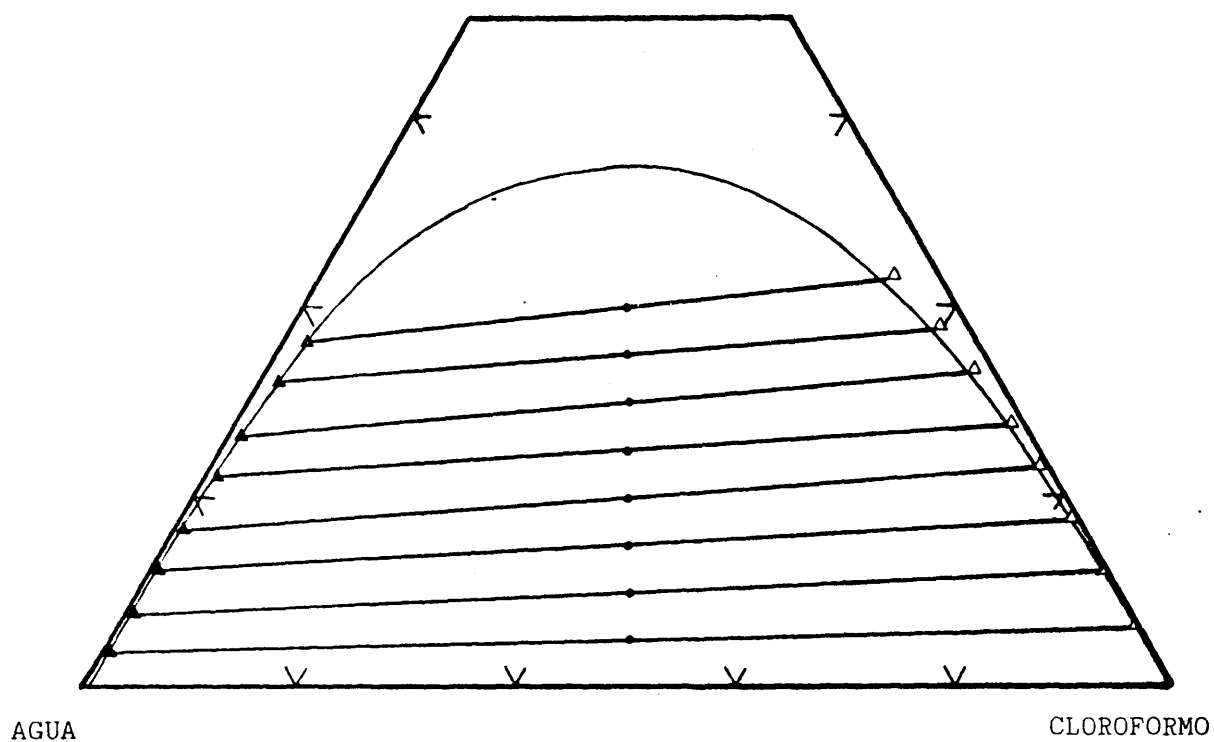


Figura 4.21 Rectas de reparto correspondientes a $(Mn)_i = 0.2$

ACETONA + ACIDO ACETICO

$$M_2 = 0.4$$

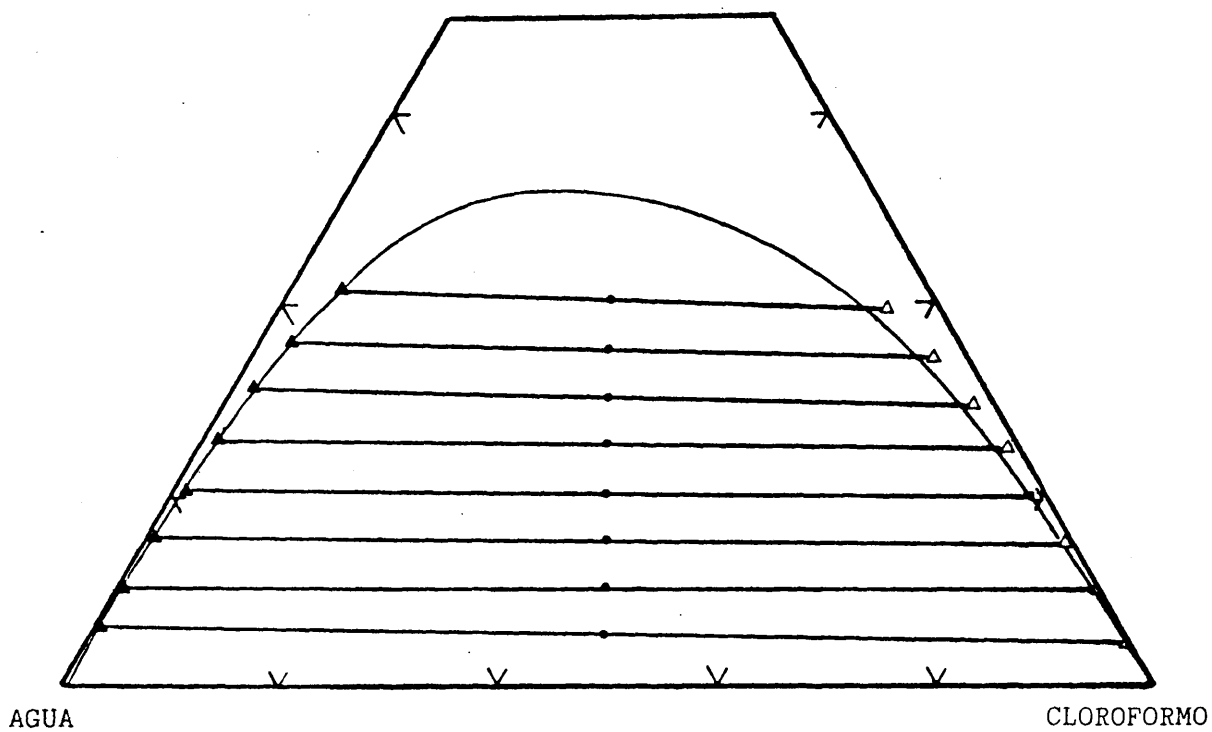


Figura 4.22 Rectas de reparto correspondientes a $(Mn)_i = 0.4$

$$M_3 = 0.6$$

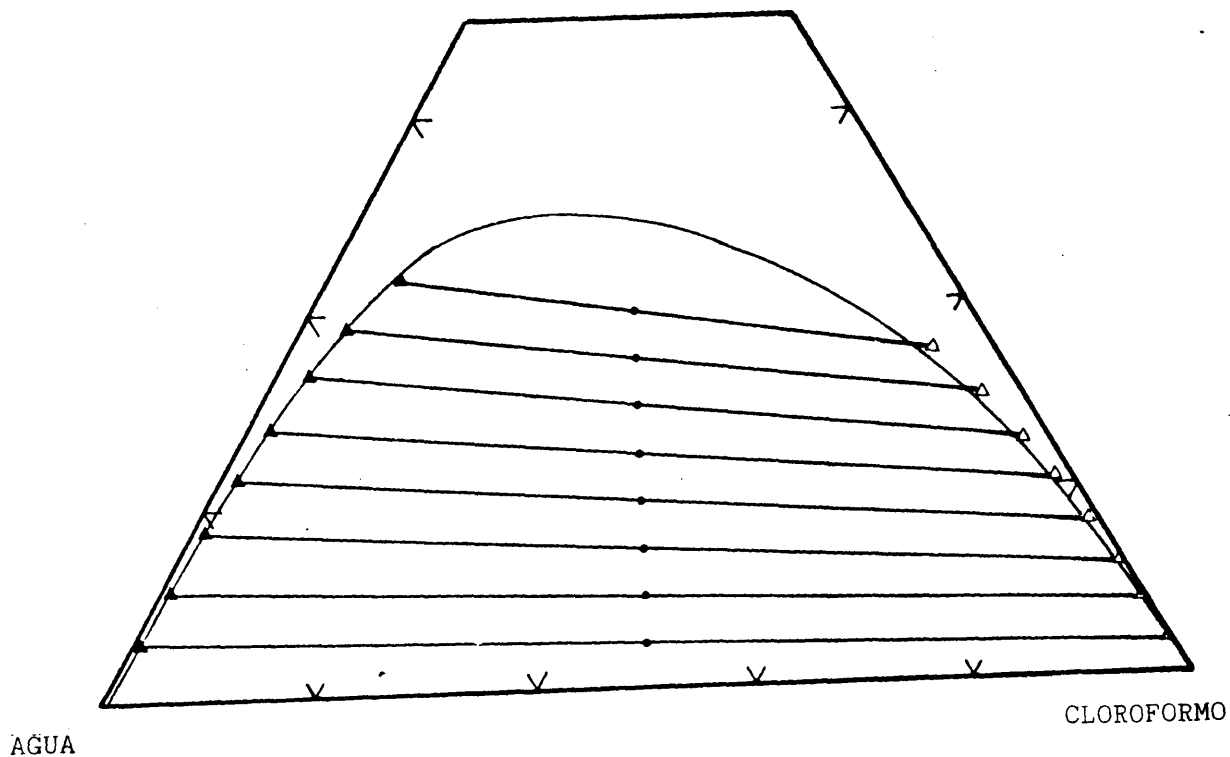


Figura 4.23 Rectas de reparto correspondientes a $(M_n)_i = 0.6$

ACETONA + ACIDO ACETICO

$$M_4 = 0.8$$

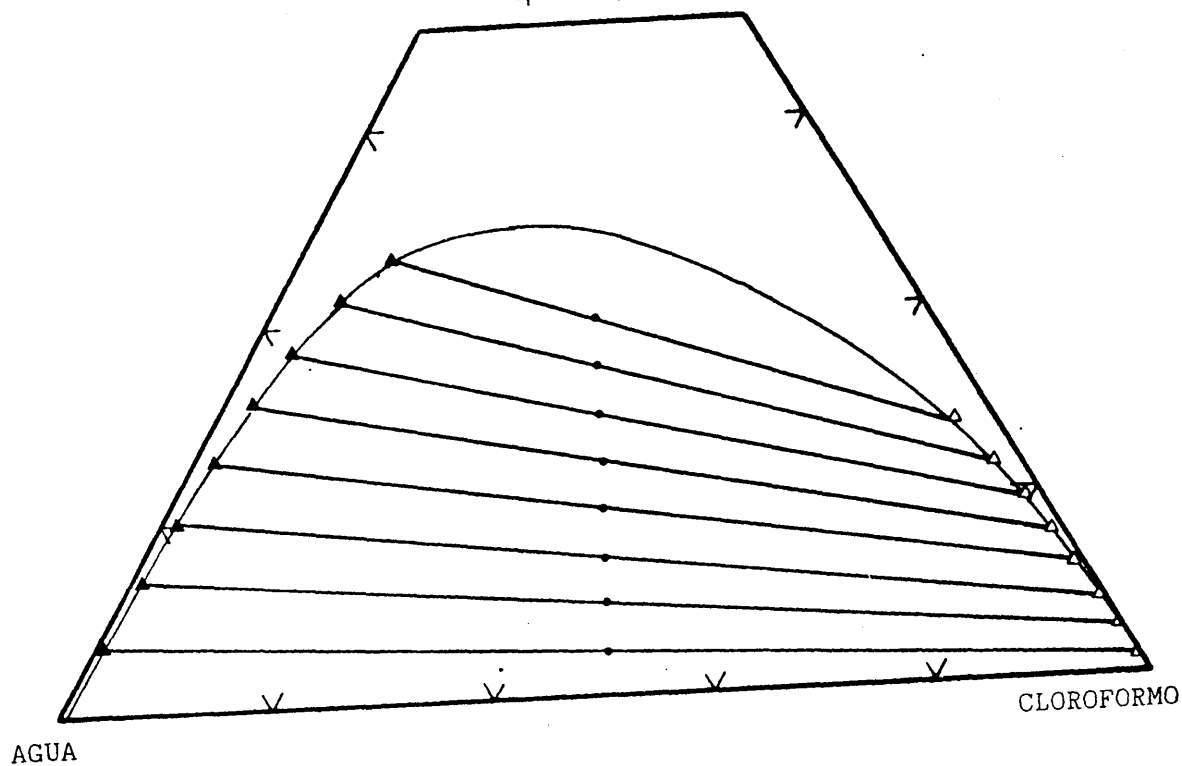


Figura 4.24 Rectas de reparto correspondientes a $(M_n)_i = 0.8$

Las correlaciones de Hand (1930) y Othmer-Tobías (1942), para un sistema ternario a-b-c con el par a-c parcialmente miscible, se pueden expresar de la siguiente forma:

$$\begin{array}{ll} \text{Hand} & \log (x_{bc}/x_{cc}) = n_H + m_H \log (x_{ba}/x_{aa}) \\ \text{Othmer-Tobías} & \log ((1-x_{cc})/x_{cc}) = n_{OT} + m_{OT} ((1-x_{aa})/x_{aa}) \end{array}$$

donde el segundo subíndice indica la fase correspondiente.

Al objeto de verificar si se obtienen buenos coeficientes de correlación lineal para los sistemas ternarios Agua-Acetona-Cloroformo y Agua-Acido Acético-Cloroformo, se han aplicado las citadas correlaciones a los datos de equilibrio obtenidos experimentalmente. Realizando un ajuste por mínimos cuadrados se obtiene para el sistema Agua-Acetona-Cloroformo:

$$\begin{array}{ll} n_H = 0.326 & n_{OT} = 0.255 \\ m_H = 0.970 & m_{OT} = 0.861 \\ \text{Coeficiente de correlación} = 0.998 \text{ y } 0.999 \text{ respec.} \end{array}$$

y para el otro sistema ternario

$$\begin{array}{ll} n_H = -0.715 & n_{OT} = -0.652 \\ m_H = 1.376 & m_{OT} = 1.462 \\ \text{Coeficiente de correlación} = 0.991 \text{ y } 0.994 \text{ respec.} \end{array}$$

Segun el análisis crítico de estas correlaciones realizado por Carniti y col. (1978), para valores del coeficiente de correlación superiores a 0.990 , se puede afirmar que existe una buena correlación lineal, que es el caso de los dos sistemas ternarios.

En la figura 4.25 se representan las rectas de reparto del sistema ternario Agua-Acido Acético-Cloroformo. La comparación entre los datos de distribución obtenidos en este trabajo y los determinados por Brancker y col. (1940) y por Bancroft y Hubbard (1942), se hace en la figura 4.26. Se encuentran pequeñas diferencias con los otros autores.

En las figuras 4.27 y 4.28 se representan respectivamente las distribuciones de equilibrio en fase acuosa y en fase orgánica, para el sistema cuaternario Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo, utilizando el método de representación propuesto por Chang y Moulton (1953), adaptado a los sistemas con un sólo par de compuestos parcialmente miscibles.

En las figuras 4.29 y 4.30 se hace uso del método de representación propuesto en este trabajo en el que se utilizan los parámetros iniciales para defi-

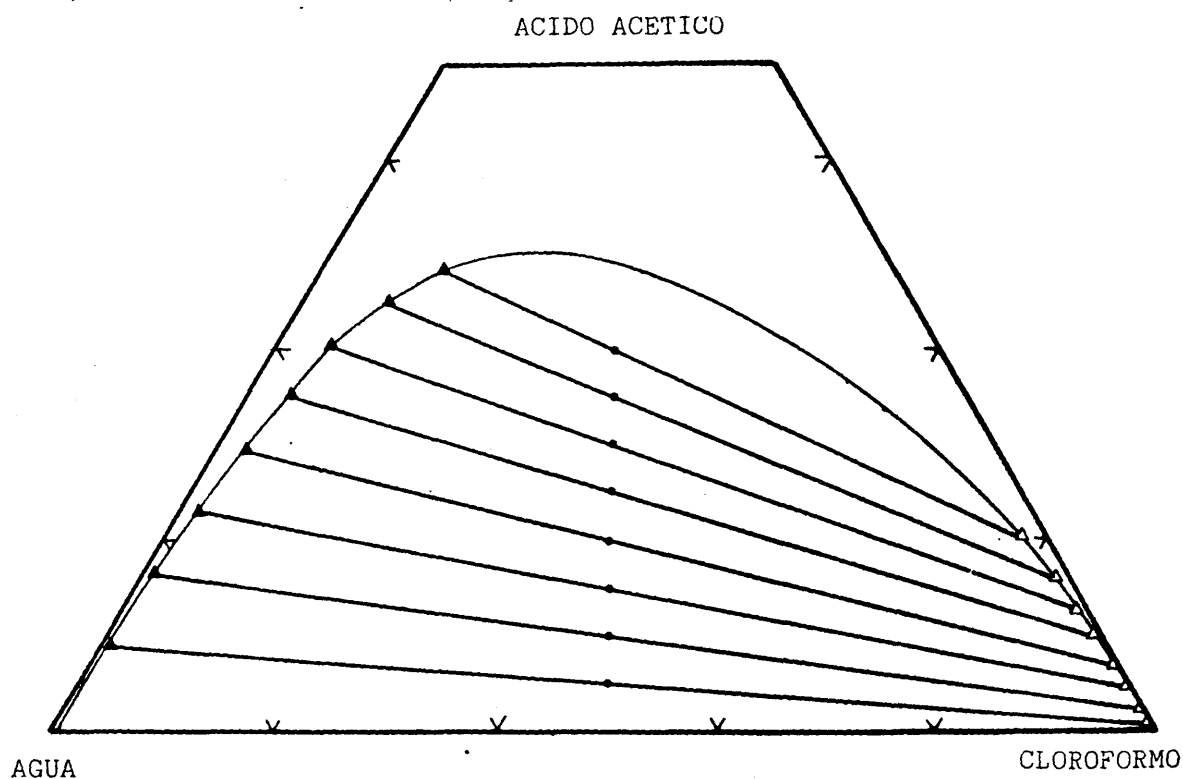


Figura 4.25 Rectas de reparto del sistema Agua-Ac. Acético-Cloroformo

nir las relaciones de equilibrio de cada fase. Cabe observar la proporcionalidad - de variación de ambos parámetros, así como los cambios suaves de pendiente, que permiten la adecuada interpolación.

En la figura 4.31 se representan nuevamente los datos de equilibrio, utilizando la proyección sobre un plano paralelo a las aristas Agua-Cloroformo y A cetona-Acido Acético. La igualdad de los parámetros define cada recta de reparto

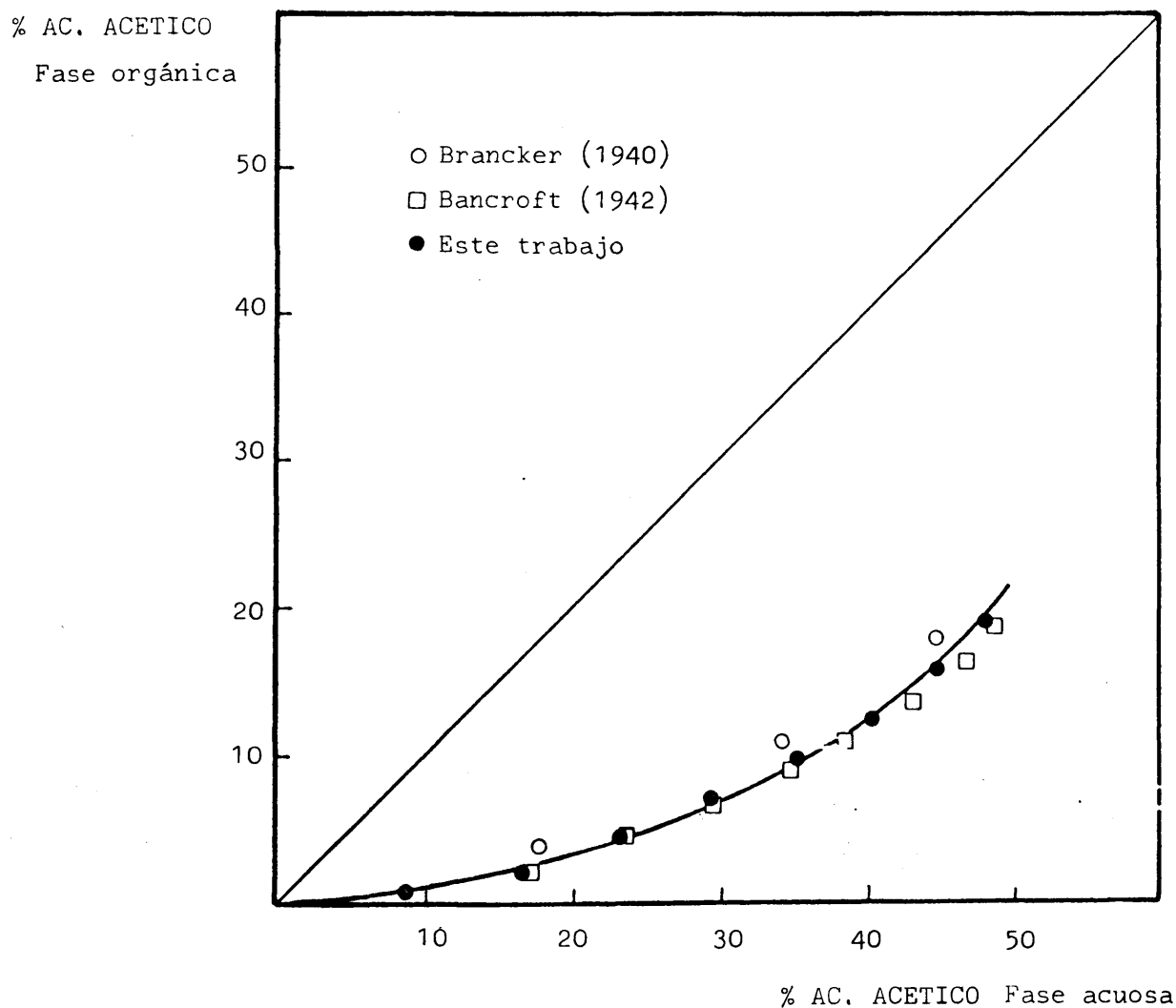


Figura 4.26 Curva de distribución del sistema Agua-Ac. Acético-Cloroformo

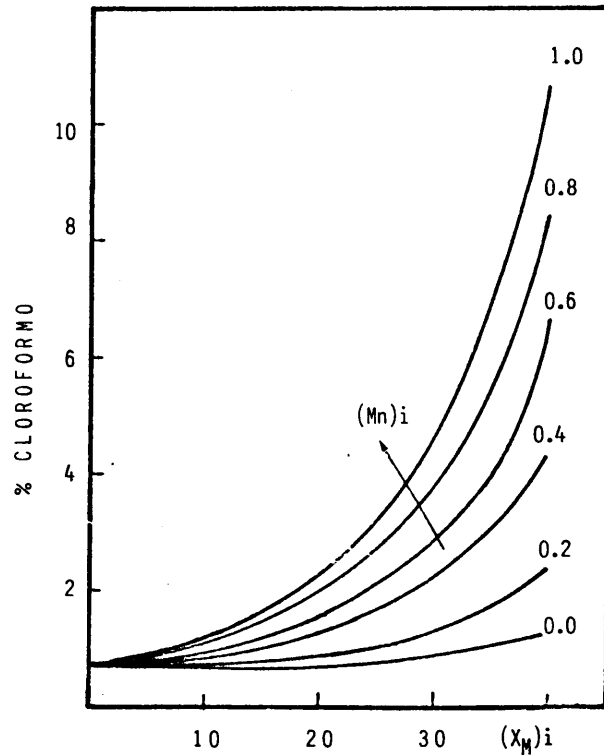
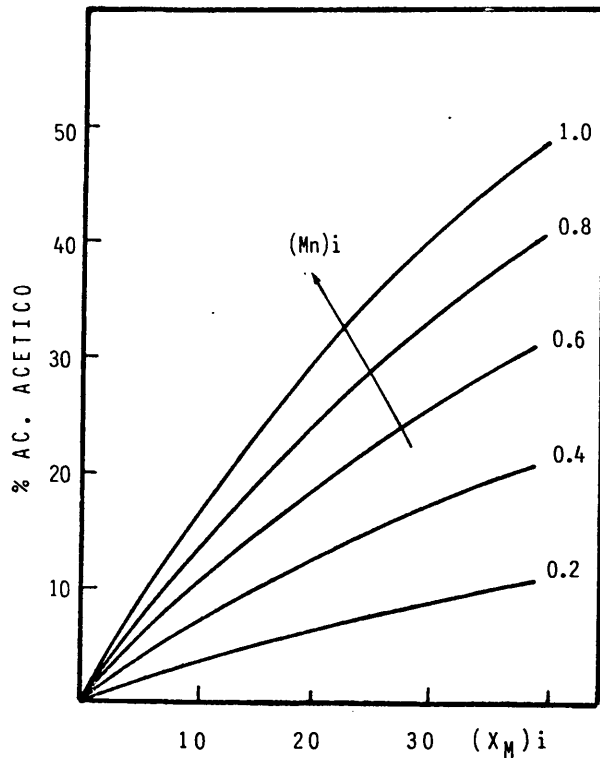
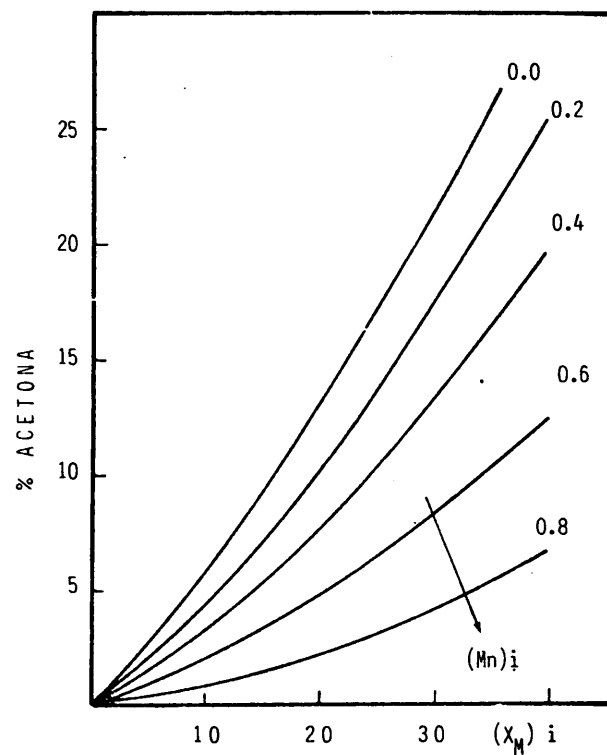
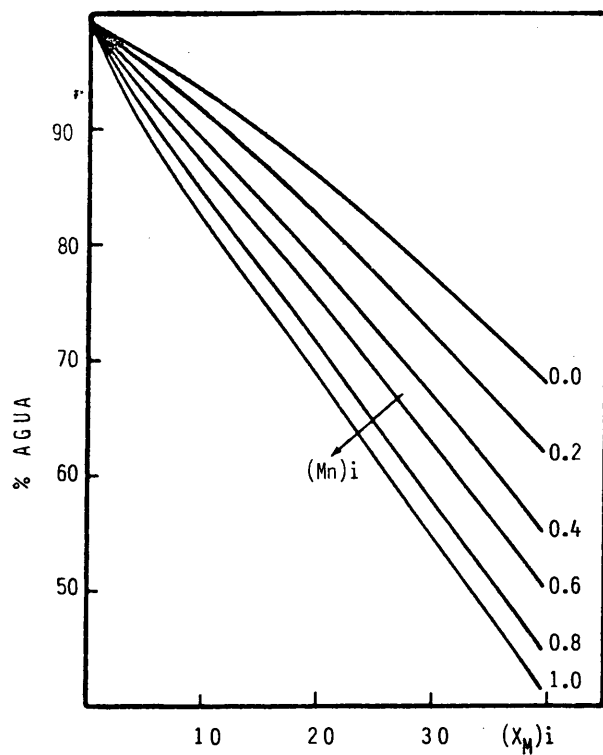


Figura 4.27 Sistema Agua-Acetona-Ac.Acético-Cloroformo. Distribución en fase acuosa

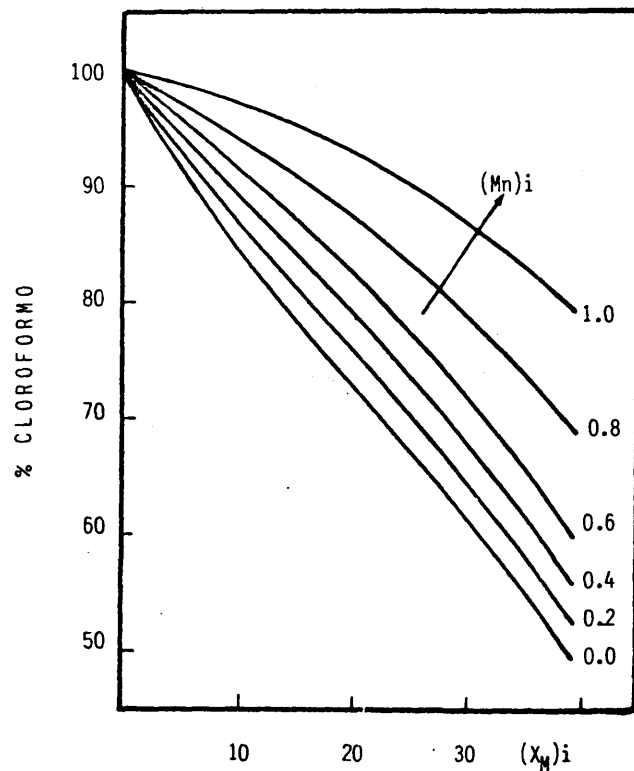
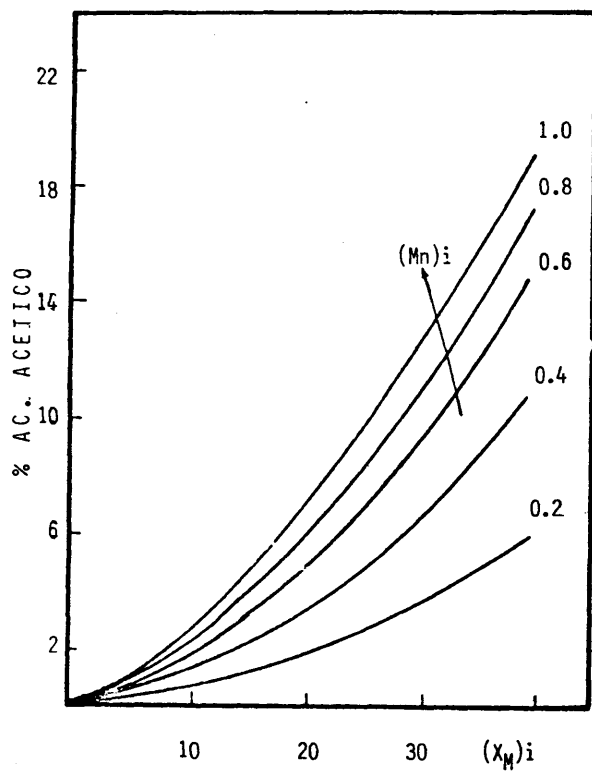
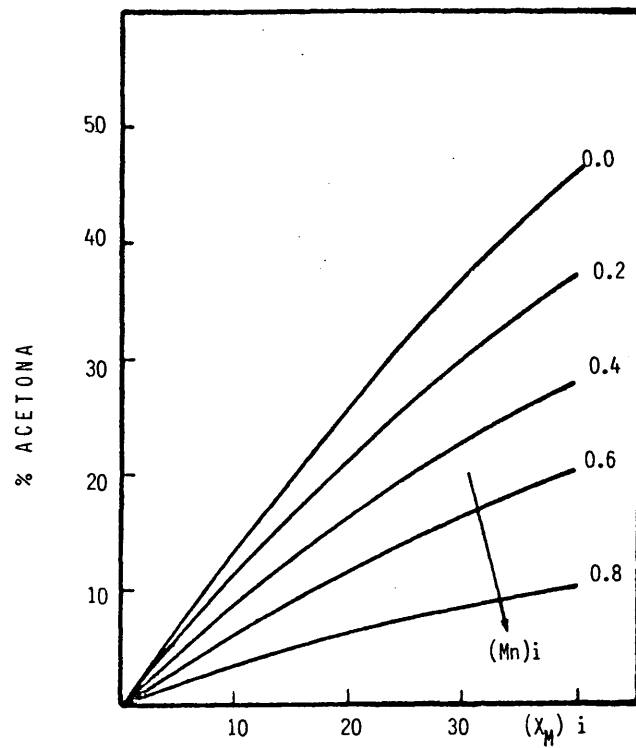
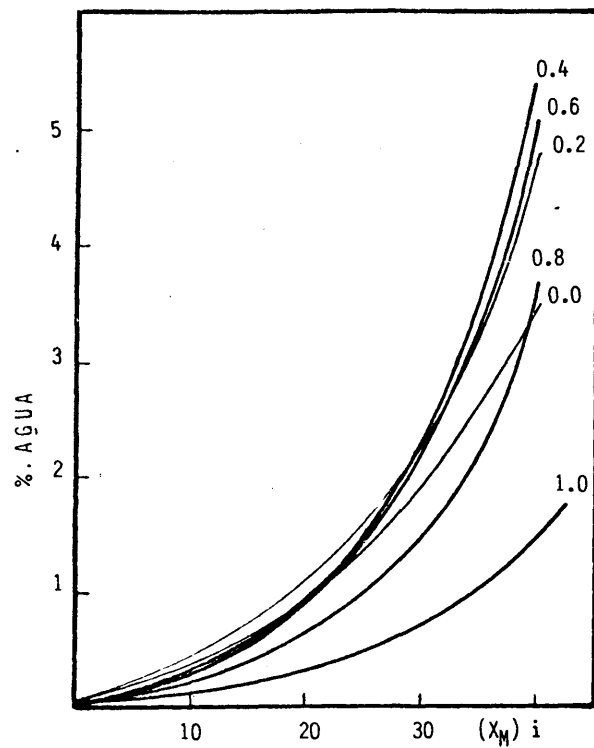


Figura 4.28 Sistema Agua-Acetona-Ac. Acético-Cloroformo. Distribución en fase orgánica

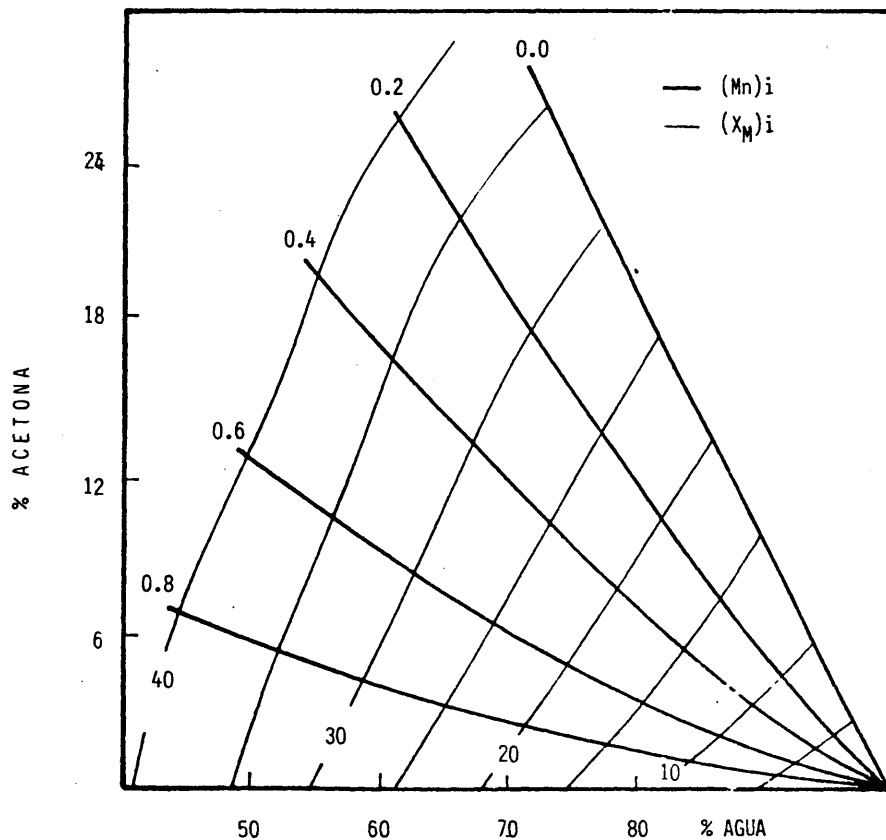
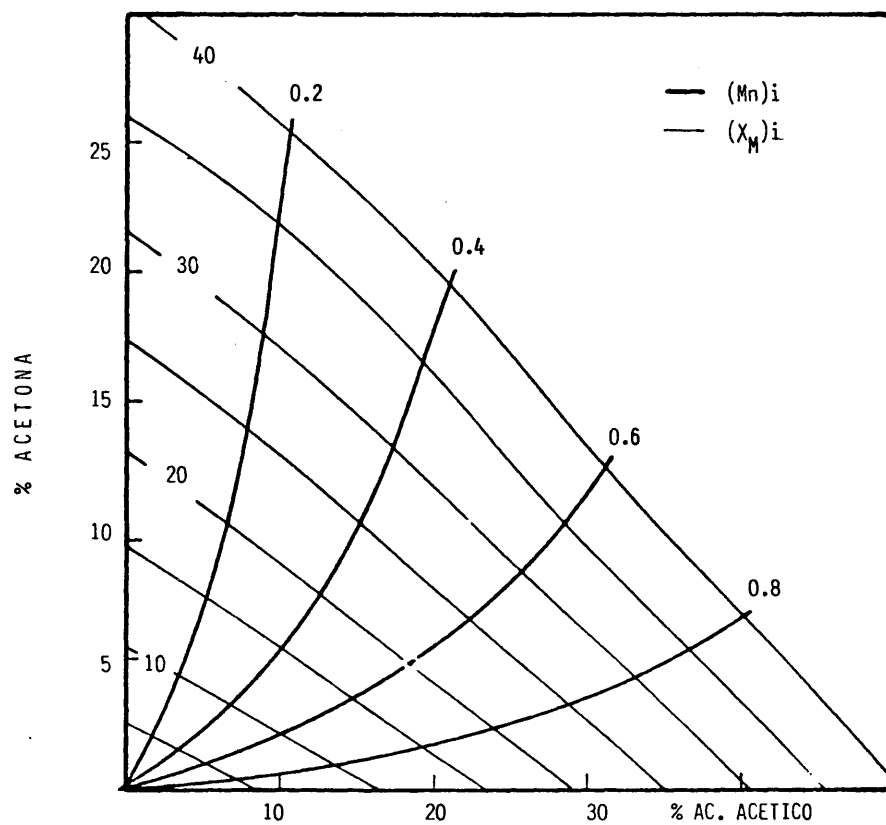


Figura 4.29 Sistema Agua-Acetona-Ac. Acético-Chloroformo. Relaciones de equilibrio en fase acuosa con parámetros iniciales

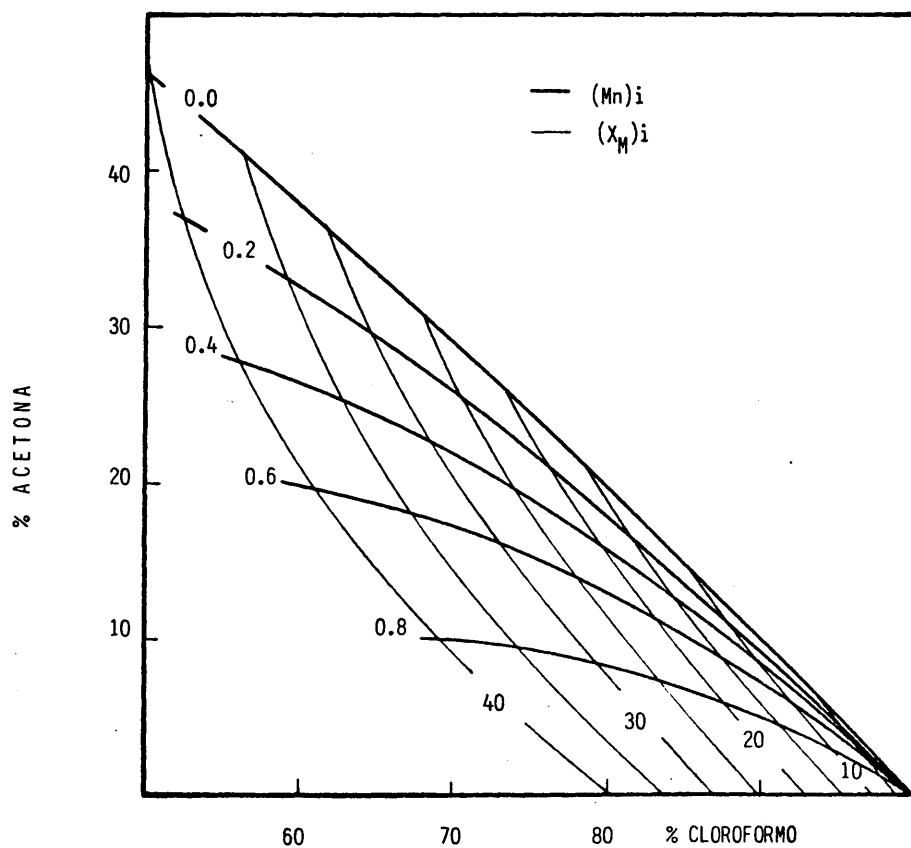
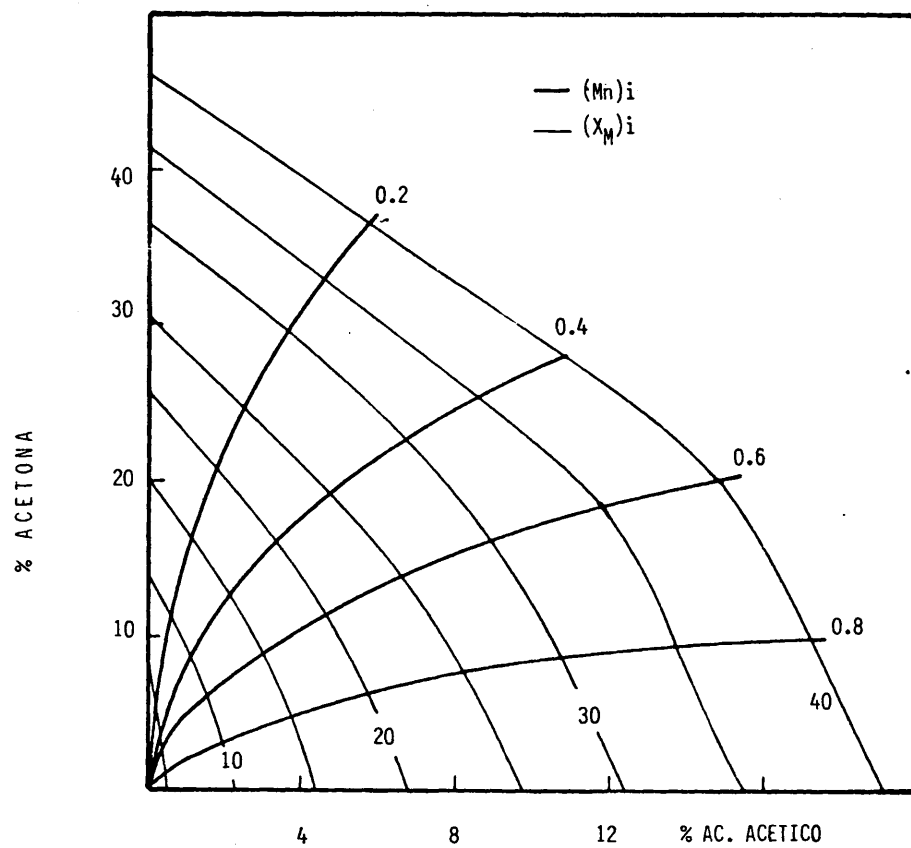


Figura 4.30 Sistema Agua-Acetona-Ac. Acético-Cloroformo. Relaciones de equilibrio en fase orgánica con parámetros iniciales

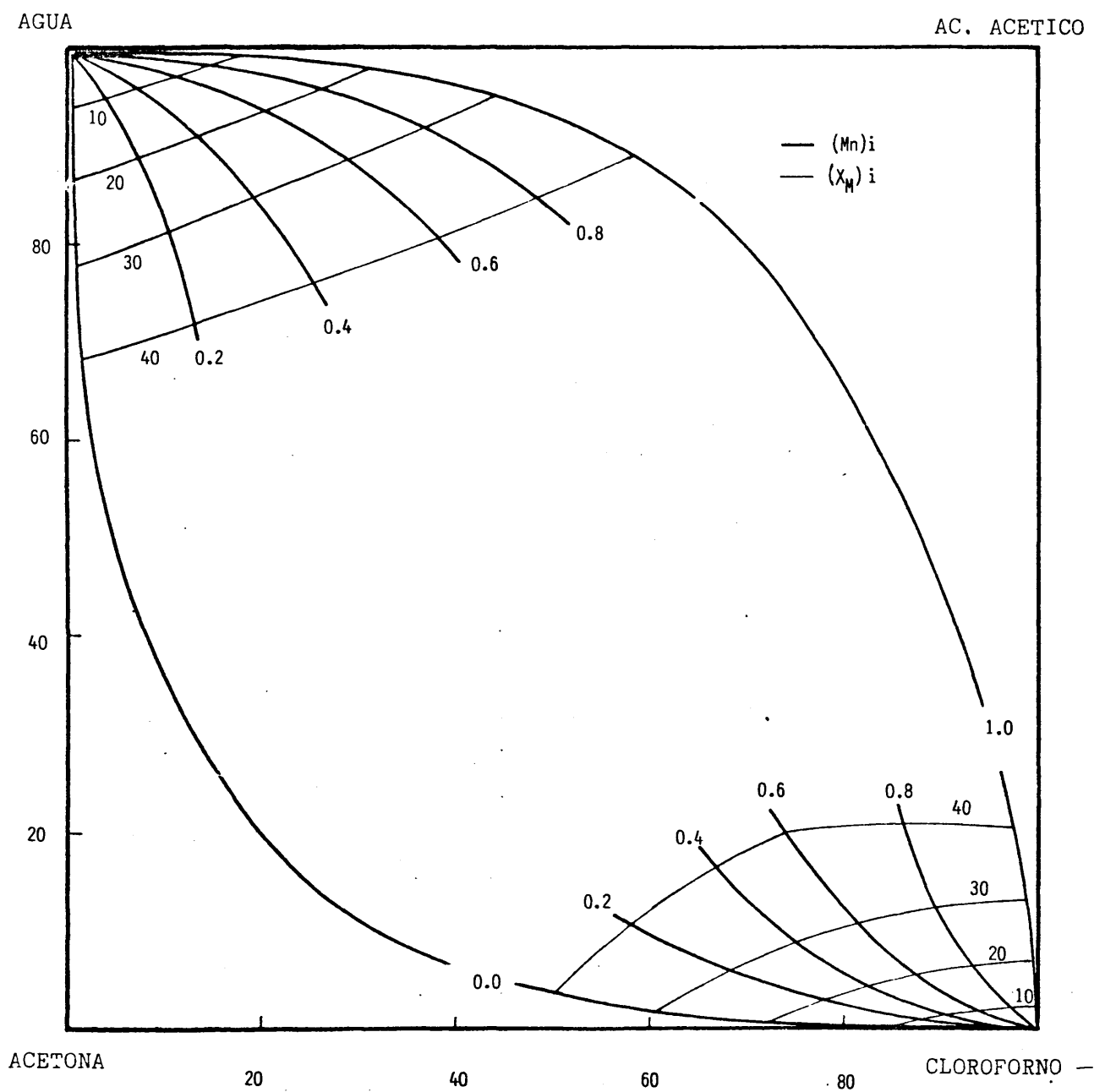


Figura 4.31 Representación completa de las relaciones de equilibrio entre fases del sistema Agua-Acetona-Ac. Acético-Cloroformo

4.1.2.2 Sistema AGUA-ACETONA-ACIDO PROPIONICO-CLOROFORMO

SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD

Los planos seccionales ternarios y cuaternarios que se han determinado para encontrar la superficie de solubilidad de este sistema, han sido los esquematizados en la figura 4.32.

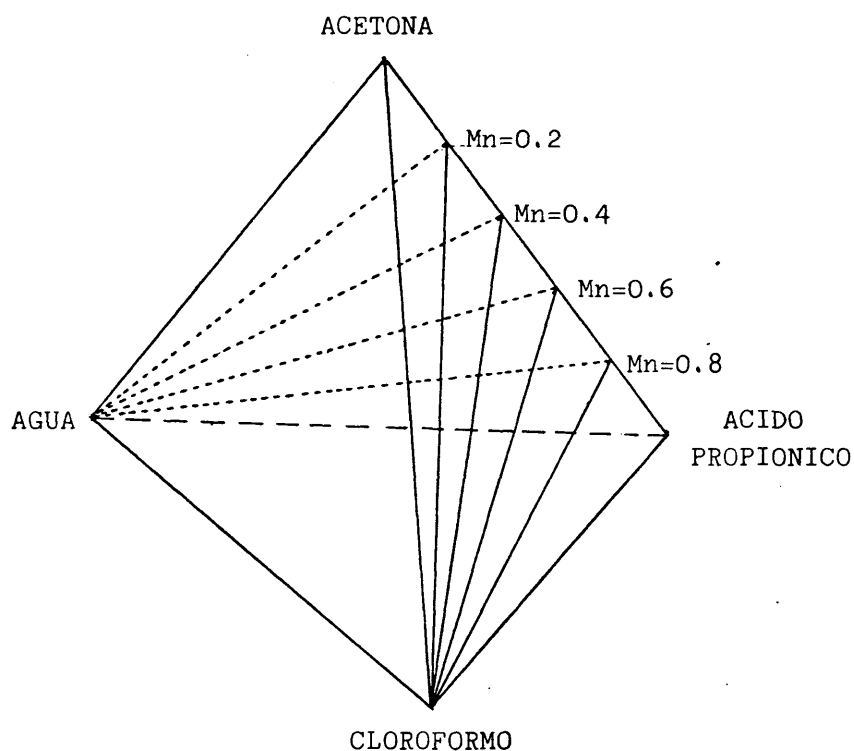


Figura 4.32 Planos seccionales analizados para la determinación de la superficie de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo

El esquema de valoración para encontrar cada punto de la superficie de solubilidad que se especifica en las tablas es similar al utilizado en el sistema descrito anteriormente, o sea, el indicado en la figura 4.33

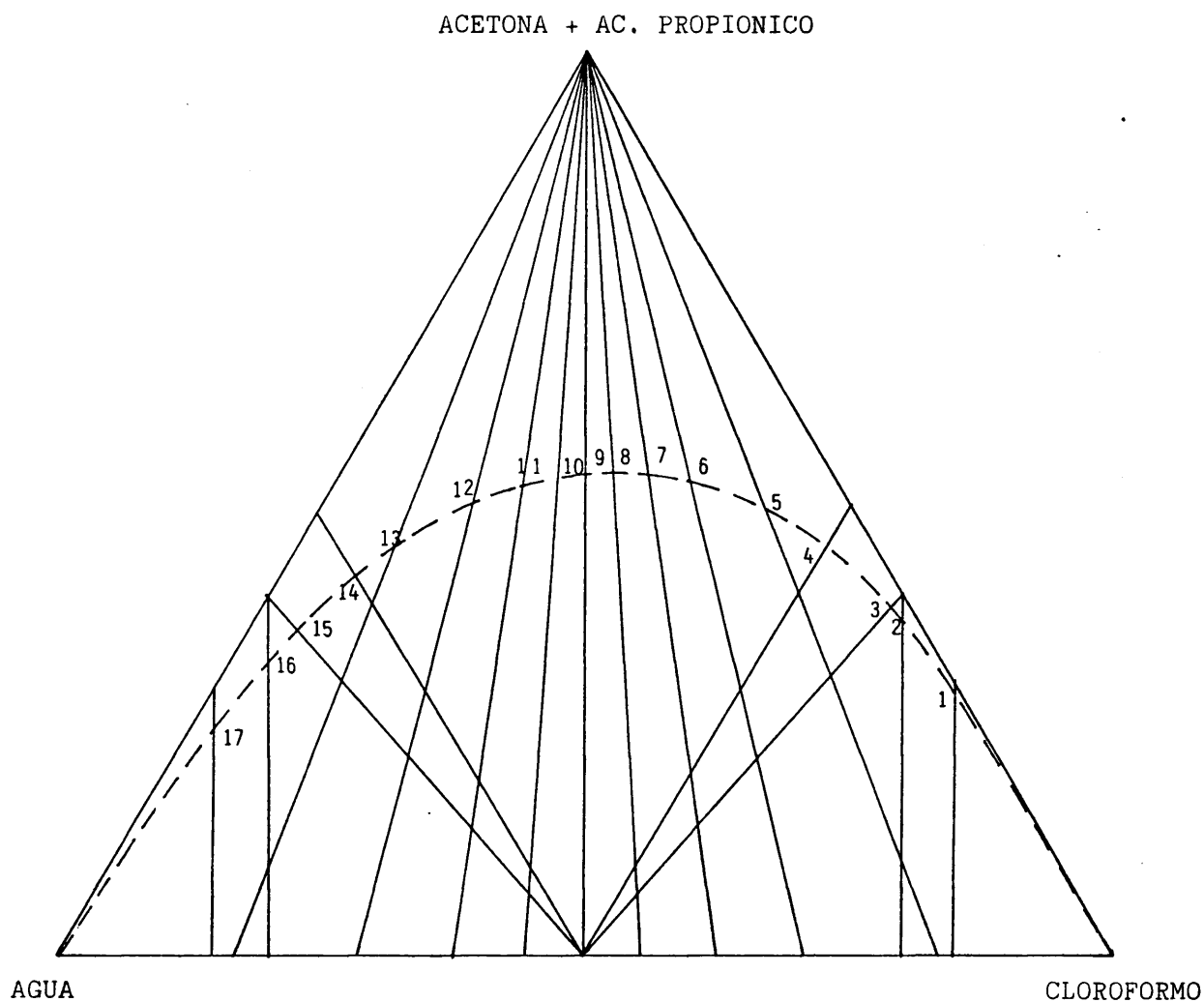


Figura 4.33 Esquema de valoración para la determinación de las curvas de solubilidad de los distintos planos seccionales

Las composiciones extremas de cada línea de valoración son similares a las del sistema anterior pero sustituyendo el compuesto Acido Acético por el Acido Propiónico .

Los resultados se expresan tabulados en tanto por ciento en peso en las siguientes tablas:

Plano ternario AGUA-ACETONA-CLOROFORMO

$$M = \frac{\% \text{ Ac. Propiónico}}{\% \text{ Acetona} + \% \text{ Ac. Propiónico}} = 0 \quad \text{Tabla 4.1}$$

Plano cuaternario AGUA-M₁-CLOROFORMO

$$M_1 = \frac{\% \text{ Ac. Propiónico}}{\% \text{ Acetona} + \% \text{ Ac. Propiónico}} = 0.2 \quad \text{Tabla 4.13}$$

Plano cuaternario AGUA-M₂-CLOROFORMO

$$M_2 = \frac{\% \text{ Ac. Propiónico}}{\% \text{ Acetona} + \% \text{ Ac. Propiónico}} = 0.4 \quad \text{Tabla 4.14}$$

Plano cuaternario AGUA-M₃-CLOROFORMO

$$M_3 = \frac{\% \text{ Ac. Propiónico}}{\% \text{ Acetona} + \% \text{ Ac. Propiónico}} = 0.6 \quad \text{Tabla 4.15}$$

Plano cuaternario AGUA-M₄-CLOROFORMO

$$M_4 = \frac{\% \text{ Ac. Propiónico}}{\% \text{ Acetona} + \% \text{ Ac. Propiónico}} = 0.8 \quad \text{Tabla 4.16}$$

Plano ternario AGUA-ACIDO PROPIONICO-CLOROFORMO

$$M = \frac{\% \text{ Ac. Propiónico}}{\% \text{ Acetona} + \% \text{ Ac. Propiónico}} = 1 \quad \text{Tabla 4.17}$$

Tabla 4.13 Superficie de solubilidad a 25-°C.del sistema Agua-
-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo. Puntos pertenecientes al plano con Mn = 0.2

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% ACIDO PROPIONICO</u>	<u>% CLOROFORMO</u>
Binario	0.07	0	0	99.93
1	2.0	21.0	5.2	71.8
2	3.0	27.4	6.8	62.8
3	3.6	29.7	7.4	59.3
4	5.7	35.4	8.9	50.0
5	8.4	40.0	10.0	41.6
6	13.0	44.2	11.1	31.7
7	16.5	45.0	11.3	27.2
8	19.6	45.1	11.3	24.0
9	22.0	44.8	11.2	22.0
10	24.8	44.5	11.1	19.6
11	28.6	43.7	10.9	16.8
12	34.0	42.2	10.5	13.3
13	43.0	39.0	9.7	8.3
14	50.0	35.7	8.9	5.4
15	59.3	30.2	7.5	3.0
16	62.5	28.1	7.0	2.4
17	71.6	21.6	5.4	1.4
Binario	99.31	0	0	0.69

Tabla 4.14 Superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo. Puntos pertenecientes al plano con Mn = 0.4

<u>Punto</u>	<u>%AGUA</u>	<u>%ACETONA</u>	<u>%ACIDO PROPIONICO</u>	<u>%CLOROFORMO</u>
Binario	0.07	0	0	99.93
1	2.3	15.4	10.2	72.1
2	3.7	19.6	13.1	63.6
3	4.6	21.7	14.5	59.2
4	7.0	25.8	17.2	50.0
5	9.0	28.2	18.8	44.0
6	14.1	31.0	20.7	34.2
7	17.8	31.8	21.2	29.2
8	20.9	32.0	21.4	25.7
9	23.4	31.9	21.3	23.4
10	26.5	31.6	21.1	20.8
11	30.4	31.0	20.7	17.9
12	36.5	29.7	19.8	14.0
13	46.0	27.1	18.0	8.9
14	50.0	25.9	17.2	6.9
15	59.1	22.2	14.8	3.9
16	62.8	20.5	13.7	3.0
17	72.0	15.7	10.5	1.8
Binario	99.31	0	0	0.69

Tabla 4.15 Superficie de solubilidad a 25 °c del sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo. Puntos pertenecientes al plano con Mn = 0.6

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% ACIDO PROPIONICO</u>	<u>%CLOROFORMO</u>
Binario	0.07	0	0	99.93
1	2.3	10.4	15.6	71.7
2	3.7	13.1	19.6	63.6
3	4.7	14.5	21.8	59.0
4	7.5	17.0	25.0	50.0
5	9.1	18.0	27.0	45.9
6	14.7	19.7	29.6	36.0
7	18.7	20.3	30.4	30.6
8	22.0	20.4	30.6	27.0
9	24.6	20.3	30.5	24.6
10	27.9	20.0	30.0	22.1
11	32.0	19.6	29.5	18.9
12	38.0	18.8	28.2	15.0
13	42.9	17.2	25.7	9.2
14	50.0	16.8	25.1	8.1
15	59.0	14.6	21.9	4.5
16	63.5	13.2	19.8	3.5
17	72.0	10.4	15.6	2.0
Binario	99.31	0	0	0.69

Tabla 4.16 Superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo. Puntos pertenecientes al plano con Mn = 0.8

<u>Punto</u>	<u>%AGUA</u>	<u>%ACETONA</u>	<u>%ACIDO PROPIONICO</u>	<u>%CLOROFORMO</u>
Binario	0.07	0	0	99.95
1	2.3	5.1	20.5	72.2
2	3.7	6.4	25.6	69.0
3	5.0	7.2	28.8	59.0
4	8.1	8.4	33.5	50.0
5	9.2	8.7	34.7	47.0
6	15.3	9.4	37.8	37.5
7	19.8	9.6	38.4	32.2
8	23.3	9.6	38.4	28.7
9	26.1	9.6	38.2	26.1
10	29.6	9.4	37.7	23.3
11	33.9	9.2	36.9	20.0
12	40.0	8.8	35.4	15.8
14	50.0	8.0	32.1	9.9
13	50.1	8.0	32.1	9.8
15	59.0	7.1	28.2	5.7
16	63.8	6.5	25.8	3.9
17	72.4	5.1	20.5	2.0
Binario	99.31	0	0	0.69

Tabla 4.17 Superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo. Puntos pertenecientes al plano con Mn = 1.0

<u>Punto</u>	<u>%AGUA</u>	<u>%ACIDO PROPIONICO</u>	<u>%CLOROFORMO</u>
Binario	0.07	0	99.93
1	2.2	25.6	72.2
2	3.6	32.8	63.6
3	5.0	36.1	58.9
4	8.7	41.3	50.0
5	10.0	42.0	48.0
6	15.9	44.8	39.3
7	20.9	45.0	34.1
8	24.8	44.9	30.3
9	27.6	44.8	27.6
10	31.2	44.0	24.8
11	35.8	43.1	21.1
12	42.0	41.6	16.4
14	50.0	38.8	11.2
13	52.0	38.0	10.0
15	58.7	34.9	6.4
16	64.2	31.1	4.7
17	72.6	24.8	2.6
Binario	99.31	0	0.69

La curva de solubilidad del sistema ternario Agua-Acetona-Cloroformo, que forma parte de la superficie de solubilidad del sistema cuaternario, ha sido representada en la figura 4.10.

En las figuras 4.34 a 4.37 se representan las curvas de solubilidad obtenidas por la intersección de los distintos planos seccionales con la superficie de solubilidad cuaternaria. Los valores de M_n que definen la posición de cada plano seccional, son: 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8

En la figura 4.38 se ha representado la curva de separación de fases - correspondiente al sistema ternario Agua-Acido Propiónico-Cloroformo. Esta curva binodal ha sido también estudiada por Leikola (1940) a una temperatura de 20 - 21 °C. En la misma figura se representan los datos experimentales del citado autor, comprobándose buena concordancia con los aportados en este trabajo.

ACETONA + AC. PROPIONICO

$$M_1 = 0.2$$

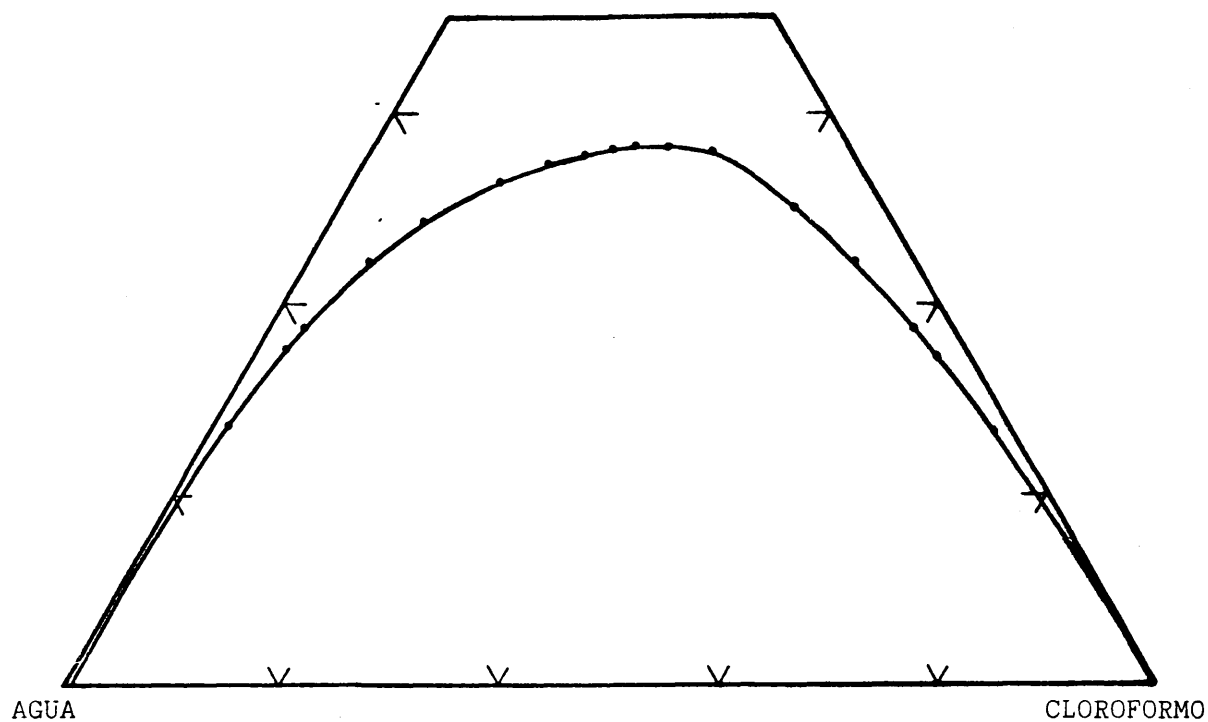


Figura 4.34 Curva de solubilidad del sistema Agua- M_1 -Cloroformo

ACETONA + AC. PROPIONICO

$$M_2 = 0.4$$

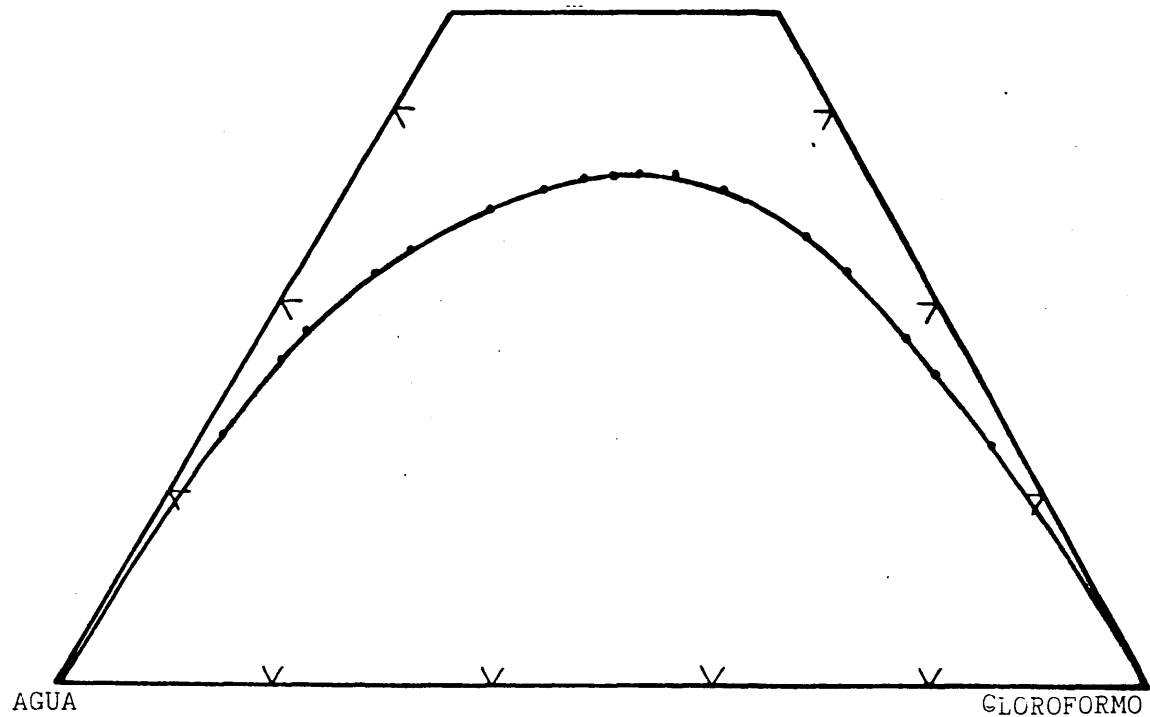


Figura 4.35 Curva de solubilidad del sistema Agua- M_2 -Cloroformo

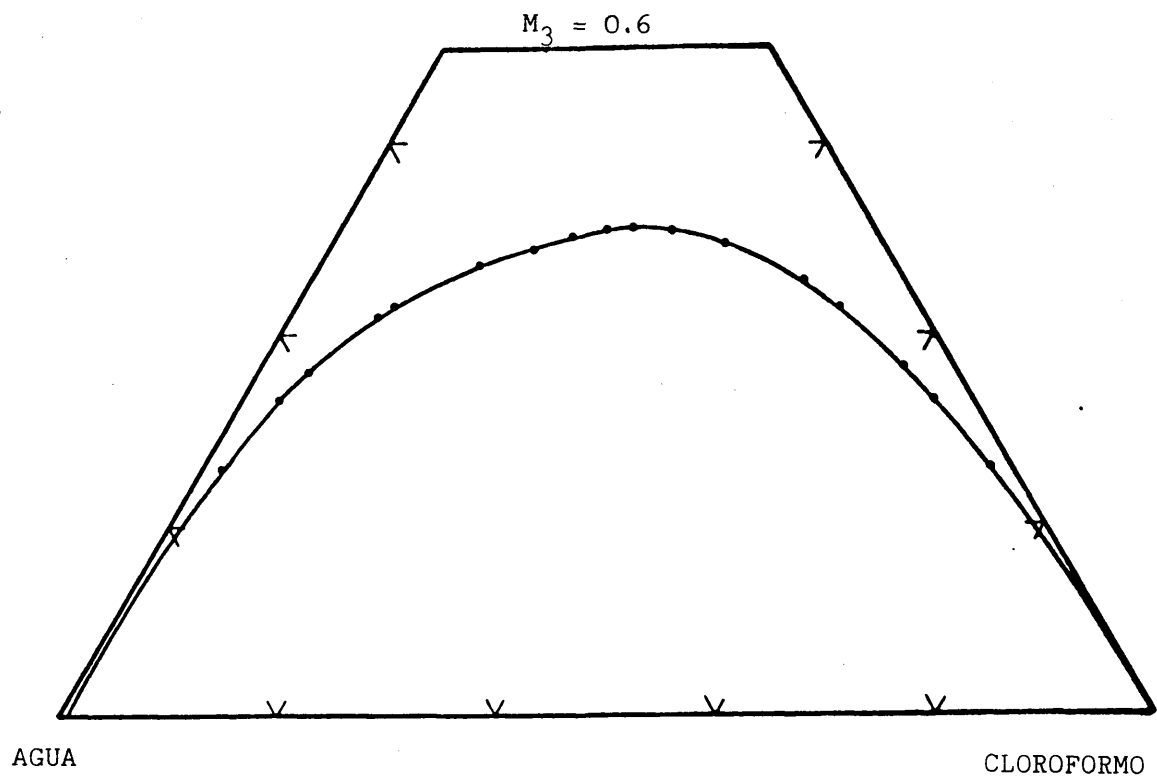


Figura 4.36 Curva de solubilidad del sistema Agua- M_3 -Cloroformo

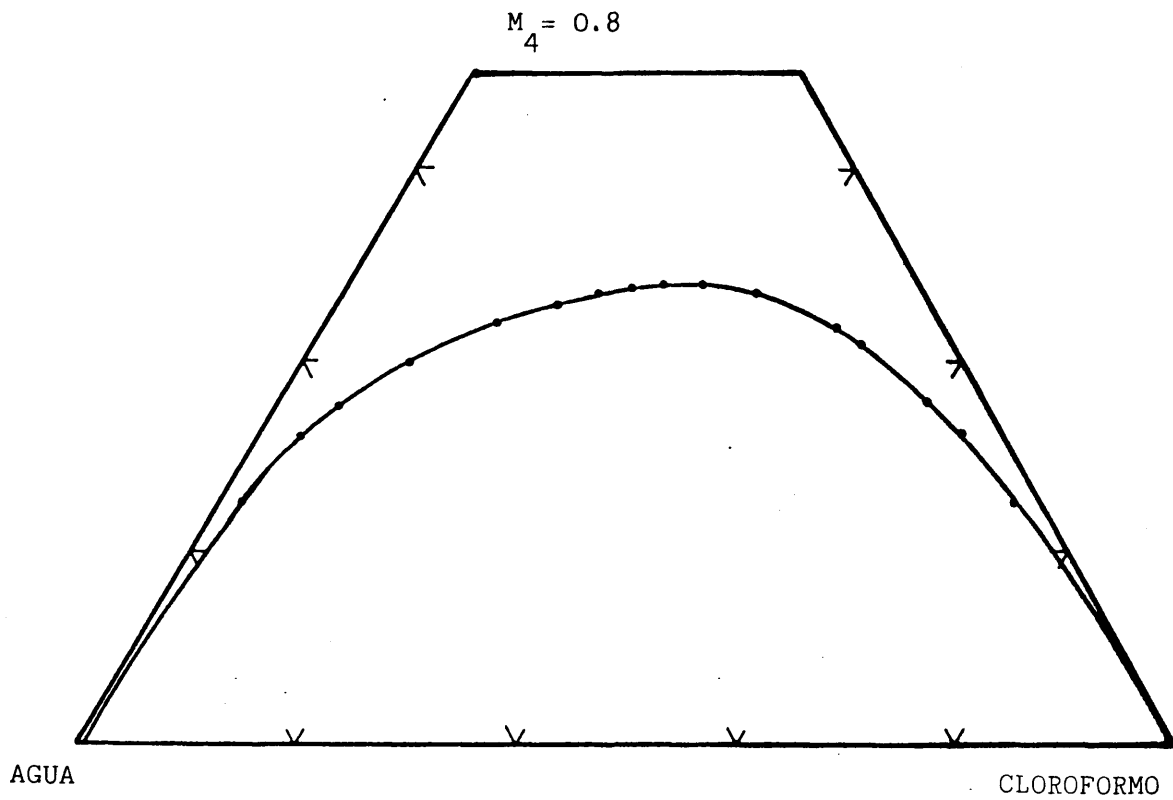


Figura 4.37 Curva de solubilidad del sistema Agua- M_4 -Cloroformo

En la figura 4.39 se han representado las distintas curvas de saturación determinadas para definir la superficie de separación de fases del sistema - Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo. Se ha utilizado la proyección del tetraedro sobre un plano paralelo a las aristas Agua-Cloroformo y Acetona-Acido Propiónico.

En la figura 4.40 se representan las curvas de solubilidad de este mismo sistema, pero haciendo la proyección sobre un plano paralelo a las aristas Agua-Acido Propiónico y Acetona-Cloroformo. En la misma gráfica se han dibujado distintos perfiles transversales de la superficie de saturación que resultan de

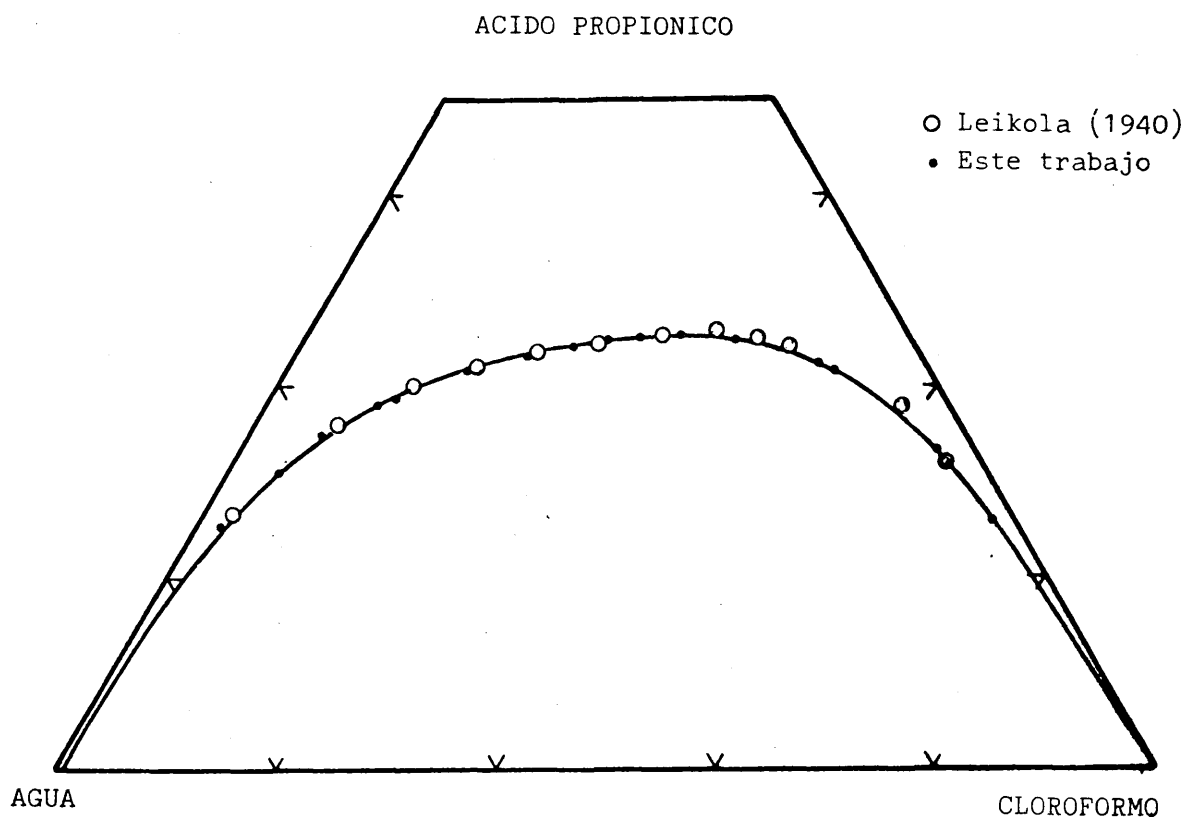


Figura 4.38 Curva de solubilidad del sistema Agua-Ac. Propiónico-Cloroformo

la intersección de la citada superficie con planos perpendiculares a la arista Agua Cloroformo. Los planos transversales que se consideran, así como la forma de obtener los perfiles se detalla en el apartado 4.2.2.1. Se puede apreciar una ligera curvatura en la zona correspondiente a la fase orgánica de la superficie de solubilidad.

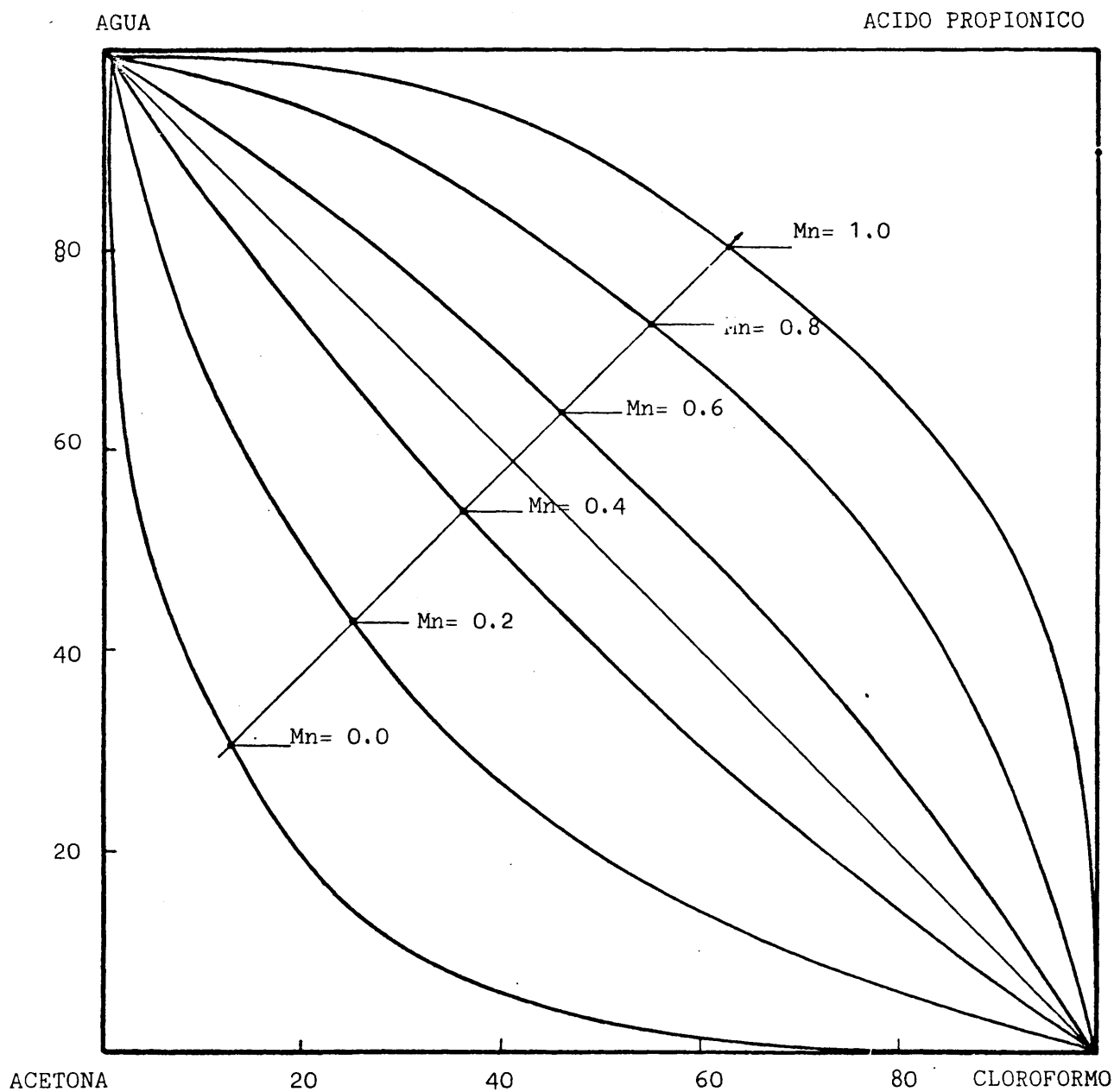


Figura 4.39 Superficie de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo

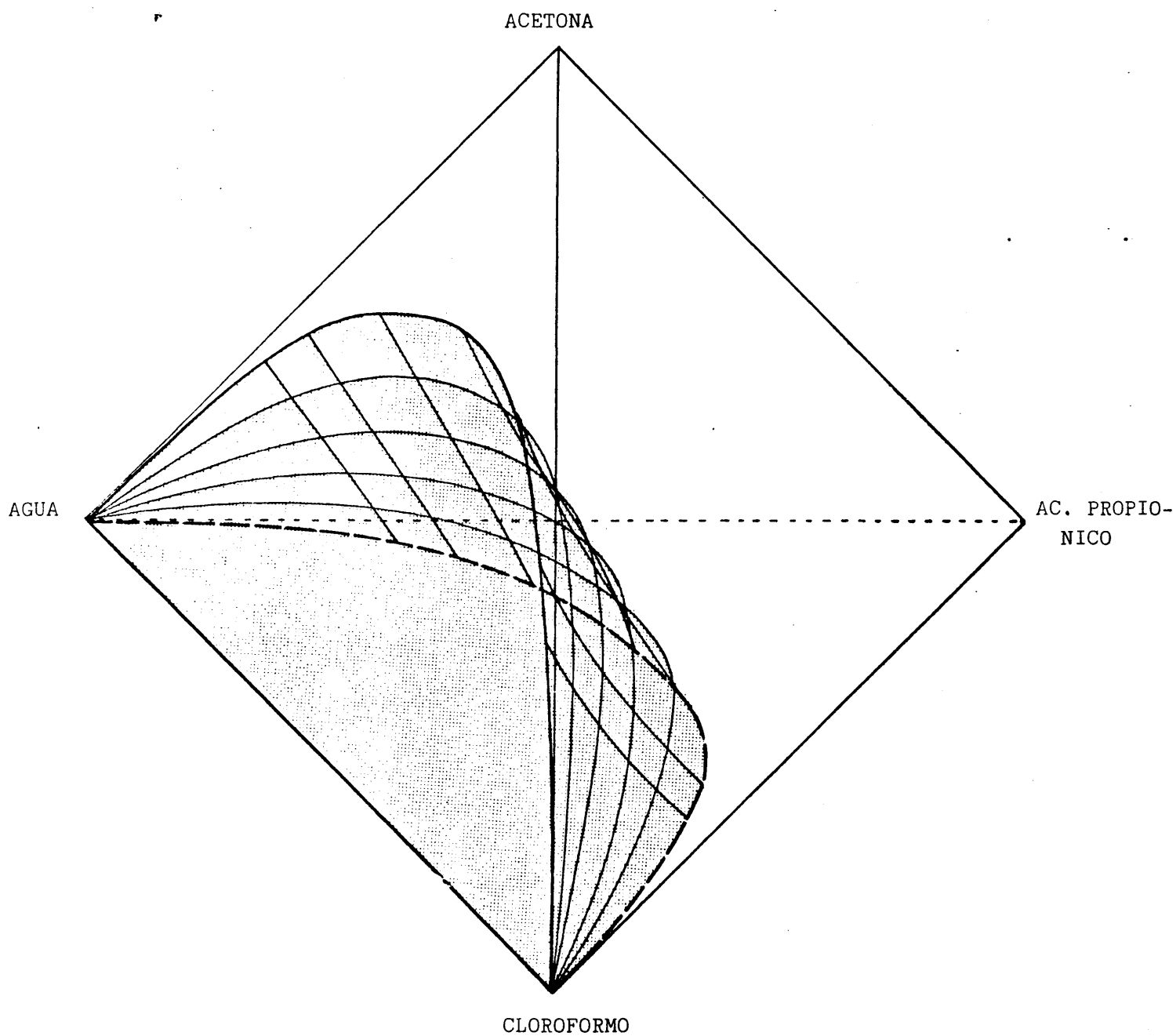


Figura 4.40 Representación de la zona inmiscible del sistema
Agua-Acetona-Ac. Propiónico-Cloroformo

4.1.2.3 Sistema AGUA-ACETONA-1 PROPANOL-1 BUTANOL

SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD

Se han analizado los seis planos ternarios y cuaternarios que se esquematizan en la figura 4.41, para definir la superficie de saturación de este sistema.

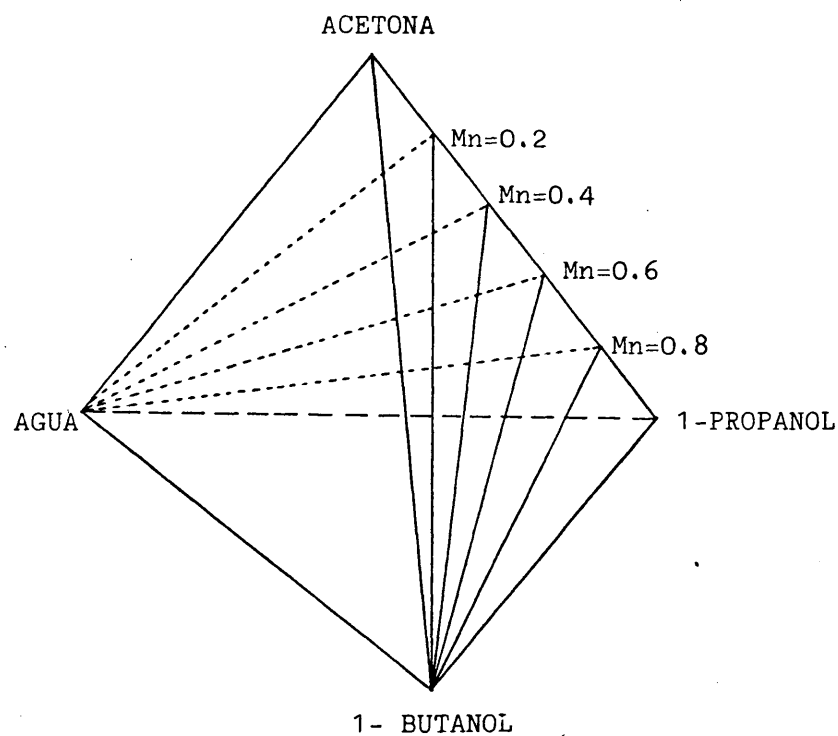


Figura 4.41 Planos seccionales analizados para la determinación de la superficie de solubilidad del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol

Las líneas de valoración para determinar los puntos de la superficie de solubilidad son las que se esquematizan en la figura 4.42 .

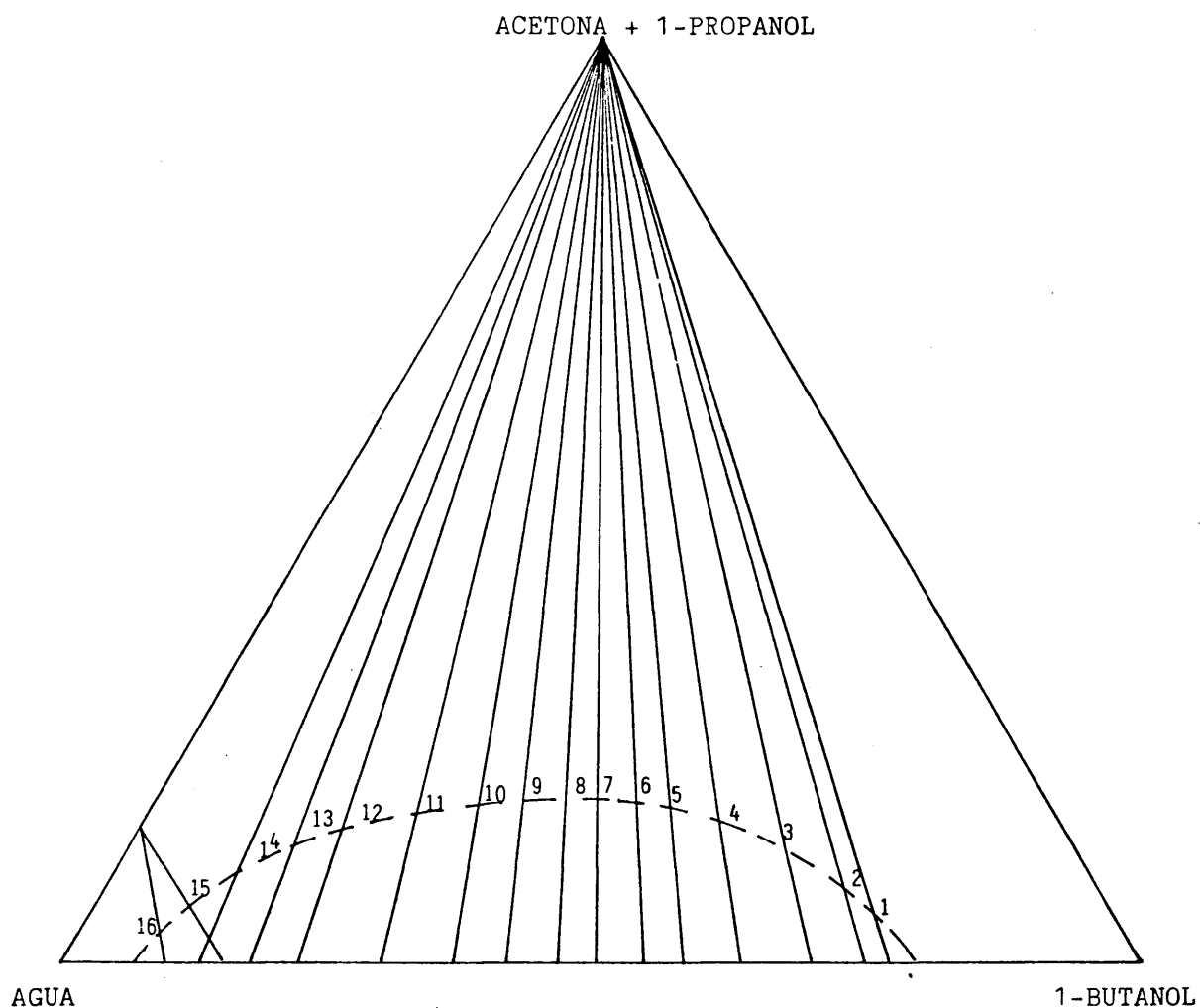


Figura 4.42 Esquema de valoración para la determinación de las curvas de solubilidad de los distintos planos seccionales

Los valores extremos de las líneas de valoración son para cada uno de los planos :

<u>Punto</u>	<u>MEZCLA VALORADA</u>	<u>MEZCLA VALORANTE</u>
1	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{3}{10}$	Mn
2	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{3}{9}$	Mn
3	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{3}{7}$	Mn
4	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{4}{7}$	Mn
5	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{5}{7}$	Mn
6	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{6}{7}$	Mn
7	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{1}{1}$	Mn
8	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{7}{6}$	Mn
9	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{7}{5}$	Mn
10	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{7}{5}$	Mn
11	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{7}{3}$	Mn
12	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{7}{2}$	Mn
13	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{14}{3}$	Mn
14	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{7}{1}$	Mn
15	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{17}{3}$	$\frac{\text{Mn}}{\text{Agua}} = \frac{3}{17}$
16	$\frac{\text{Agua}}{1 \text{ Butanol}} = \frac{9}{1}$	$\frac{\text{Mn}}{\text{Agua}} = \frac{3}{17}$

Los resultados se expresan tabulados en tanto por ciento en peso en las siguientes tablas :

Plano ternario AGUA-ACETONA-1 BUTANOL

$$M = \frac{\% 1 \text{ Propanol}}{\% \text{ Acetona} + \% 1 \text{ Propanol}} = 0 \quad \text{Tabla 4.18}$$

Plano cuaternario AGUA-M₁- 1 BUTANOL

$$M_1 = \frac{\% 1 \text{ Propanol}}{\% \text{ Acetona} + \% 1 \text{ Propanol}} = 0.2 \quad \text{Tabla 4.19}$$

Plano cuaternario AGUA-M₂- 1 BUTANOL

$$M_2 = \frac{\% 1 \text{ Propanol}}{\% \text{ Acetona} + \% 1 \text{ Propanol}} = 0.4 \quad \text{Tabla 4.20}$$

Plano cuaternario AGUA-M₃- 1 BUTANOL

$$M_3 = \frac{\% 1 \text{ Propanol}}{\% \text{ Acetona} + \% 1 \text{ Propanol}} = 0.6 \quad \text{Tabla 4.21}$$

Plano cuaternario AGUA-M₄- 1 BUTANOL

$$M_4 = \frac{\% 1 \text{ Propanol}}{\% \text{ Acetona} + \% 1 \text{ Propanol}} = 0.8 \quad \text{Tabla 4.22}$$

Plano ternario AGUA- 1 PROPANOL- 1 BUTANOL

$$M = \frac{\% 1 \text{ Propanol}}{\% \text{ Acetona} + \% 1 \text{ Propanol}} = 1 \quad \text{Tabla 4.23}$$

Tabla 4.18 Superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol. Puntos pertenecientes al plano ternario con Mn = 0.0

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% 1 BUTANOL</u>
Binario	21.0	0	79.0 (*)
1	22.4	3.1	74.5
2	23.8	4.6	71.5
3	27.6	7.9	64.5
4	32.5	10.7	56.8
5	36.7	12.0	51.3
6	40.2	13.0	46.8
7	43.4	13.3	43.4
8	46.7	13.3	40.0
9	50.6	13.2	36.2
10	55.4	13.0	31.6
11	61.2	12.6	26.2
12	68.6	11.8	19.6
13	73.4	10.9	15.7
14	79.6	9.0	11.4
15	85.0	6.1	8.9
16	89.0	3.0	8.0
Binario	92.5	0	7.5 (*)

(*) La solubilidad de los pares binarios ha sido obtenida por análisis cromatográfico .

El valor promediado por Sørensen y Arlt (1979) a partir de la recopilación de datos binarios anteriores es:

<u>AGUA</u>	<u>1 BUTANOL</u>
20.33	79.67
92.55	7.45

Tabla 4.19 Superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol. Puntos pertenecientes al plano con Mn = 0.2

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% 1 PROPANOL</u>	<u>% 1 BUTANOL</u>
Binario	21.0	0	0	79.0
1	22.2	3.0	0.8	74.0
2	23.7	4.3	1.1	71.0
3	27.4	7.0	1.7	63.9
4	32.0	9.6	2.4	56.0
5	36.1	10.8	2.7	50.5
6	39.5	11.5	2.9	46.1
7	42.7	11.7	2.9	42.7
8	45.9	11.8	3.0	39.3
9	49.8	11.7	2.9	35.6
10	54.5	11.5	2.9	31.1
11	60.1	11.3	2.8	25.8
12	67.9	10.1	2.5	19.5
13	72.5	9.5	2.4	15.5
14	78.7	8.1	2.0	11.2
15	85.0	5.3	1.3	8.4
16	88.7	3.0	0.8	7.5
Binario	92.50	0	0	7.50

Tabla 4.20 Superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol. Puntos pertenecientes al plano con $M_n = 0.4$

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% 1 PROPANOL</u>	<u>% 1 BUTANOL</u>
Binario	21.0	0	0	79.0
1	22.1	2.5	1.6	73.8
2	23.6	3.4	2.3	70.8
3	27.1	5.8	3.8	63.3
4	31.6	7.9	5.3	55.3
5	35.4	9.0	6.0	49.6
6	38.8	9.5	6.4	45.3
7	41.9	9.8	6.5	41.9
8	44.9	10.0	6.6	38.5
9	48.8	9.8	6.6	34.8
10	53.5	9.6	6.4	30.6
11	59.3	9.2	6.1	25.4
12	67.1	8.3	5.5	19.2
13	71.7	7.7	5.2	15.4
14	77.9	6.6	4.4	11.1
15	85.0	4.2	2.8	8.0
16	88.6	2.5	1.6	7.3
Binario	92.5	0	0	7.5

Tabla 4.21 Superficie de solubilidad a 25-°C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol. Puntos pertenecientes al plano con Mn = 0.6

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% 1 PROPANOL</u>	<u>% 1 BUTANOL</u>
Binario	21.0	0	0	79.0
1	22.0	1.8	2.7	73.5
2	23.4	2.6	3.8	70.2
3	26.6	4.5	6.7	62.2
4	30.9	6.0	8.9	54.2
5	34.7	6.7	10.1	48.5
6	37.8	7.2	10.8	44.2
7	40.8	7.4	11.1	40.8
8	43.8	7.5	11.3	37.5
9	47.3	7.6	11.3	33.9
10	52.1	7.2	10.9	29.8
11	57.9	6.9	10.3	24.8
12	65.6	6.3	9.3	18.7
13	70.8	5.6	8.3	15.2
14	77.1	4.8	7.1	11.0
15	85.0	3.0	4.5	7.5
16	88.5	1.8	2.6	7.1
Binario	92.5	0	0	7.5

Tabla 4.22 Superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol. Puntos pertenecientes al plano con Mn = 0.8

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% 1 PROPANOL</u>	<u>% 1 BUTANOL</u>
Binario	21.0	0	0	79.0
1	21.8	1.1	4.3	72.4
2	23.2	1.4	5.8	69.6
3	26.3	2.5	9.9	61.3
4	30.1	3.4	13.8	52.7
5	33.6	3.9	15.4	47.1
6	36.5	4.2	16.7	42.6
7	39.2	4.3	17.2	39.2
8	42.0	4.4	17.6	36.0
9	45.5	4.4	17.6	32.5
10	50.1	4.3	17.0	28.6
11	55.9	4.0	16.2	24.0
12	63.8	3.6	14.3	18.3
13	69.2	3.2	12.7	14.8
14	75.8	2.7	10.6	10.8
15	85.0	1.6	6.3	7.1
16	88.3	1.0	4.1	6.6
Binario	92.5	0	0	7.5

Tabla 4.23 Superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol. Puntos pertenecientes al plano ternario con Mn = 1.0

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% 1 PROPANOL</u>	<u>% 1 BUTANOL</u>
Binario	21.0	0	79.0
1	21.7	5.9	72.4
2	22.9	8.5	68.6
3	25.6	14.7	59.7
4	29.0	20.2	50.8
5	32.0	23.1	44.9
6	34.6	25.0	40.4
7	37.0	26.0	37.0
8	39.5	26.7	33.8
9	42.6	27.0	30.4
10	46.7	26.6	26.7
11	52.6	24.9	22.5
12	60.9	21.7	17.4
13	66.3	19.3	14.3
14	73.8	15.6	10.6
15	85.0	8.6	6.4
16	88.2	5.6	6.3
Binario	92.5	0	7.5

En la figura 4.43 se ha representado la curva binodal del sistema ternario Agua-Acetona-1 Butanol.

En las figuras 4.44 a 4.47 se dibujan las distintas curvas de solubilidad que se obtienen al intersectar los planos seccionales con la superficie de saturación de sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol. Los valores de M_n para cada una de las figuras son, respectivamente 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8.

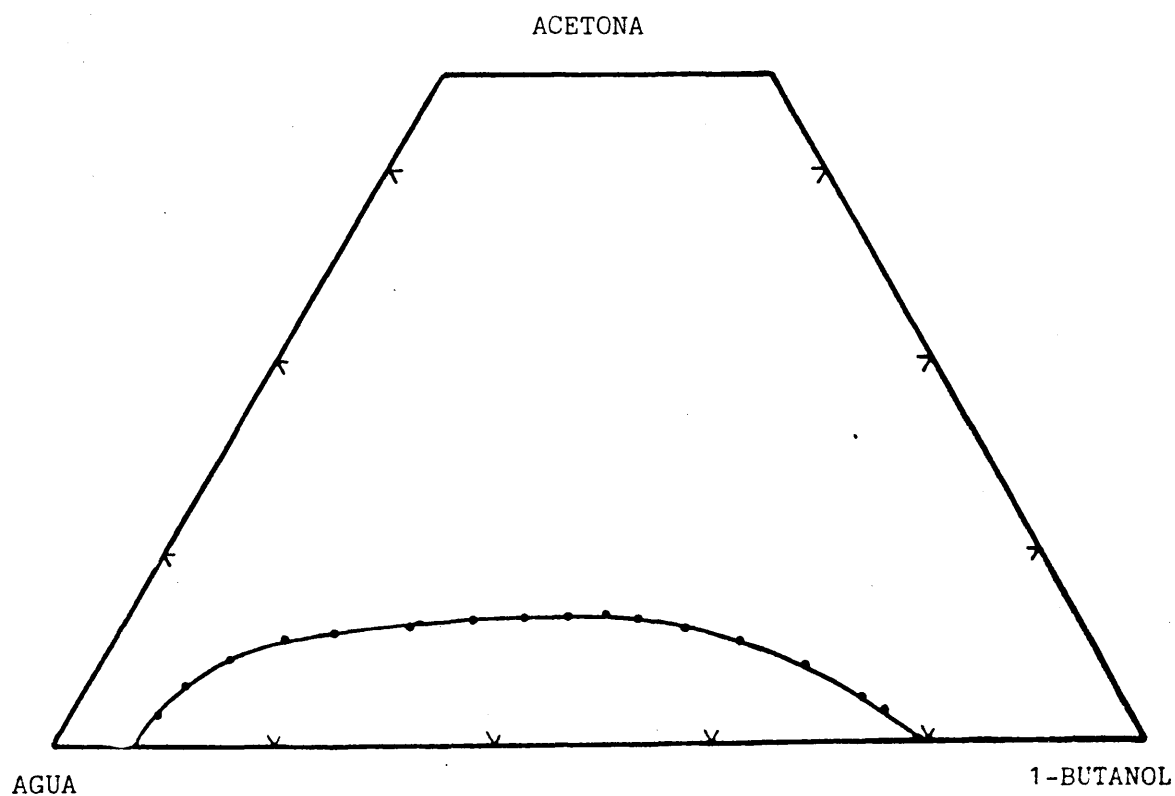


Figura 4.43 Curva de solubilidad del sistema Agua-Acetona-1 Butanol

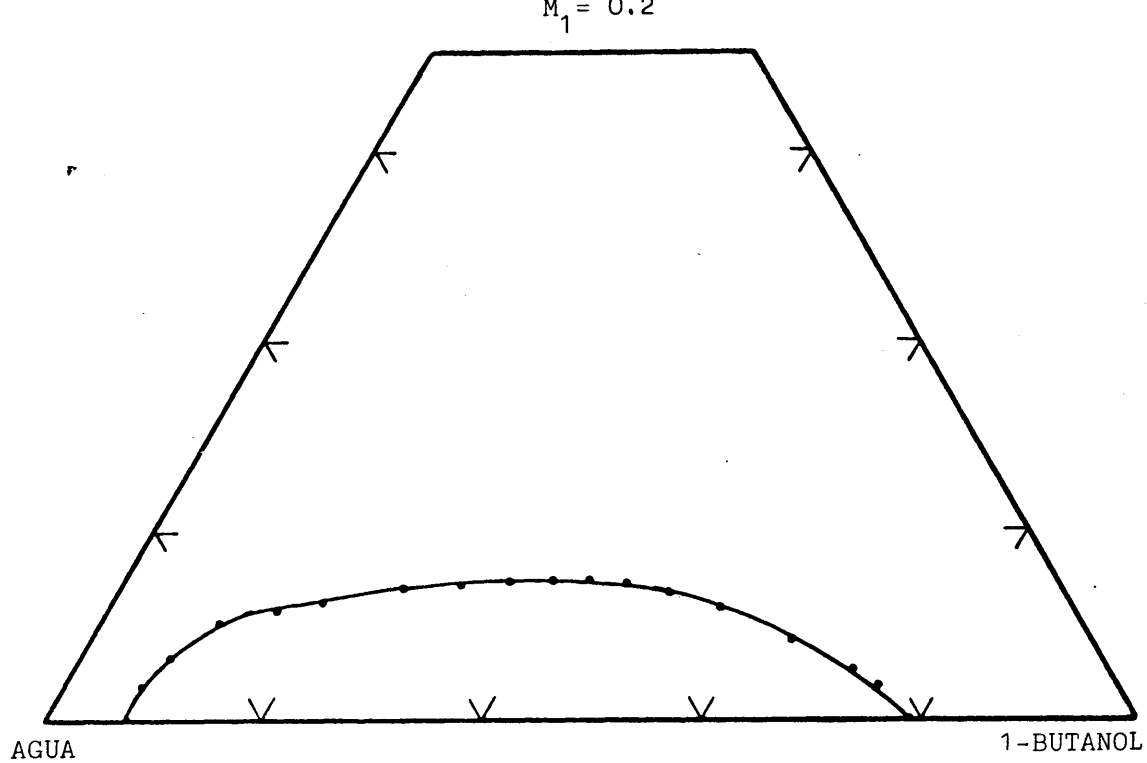


Figura 4.44 Curva de solubilidad del sistema Agua- M_1 - 1 Butanol

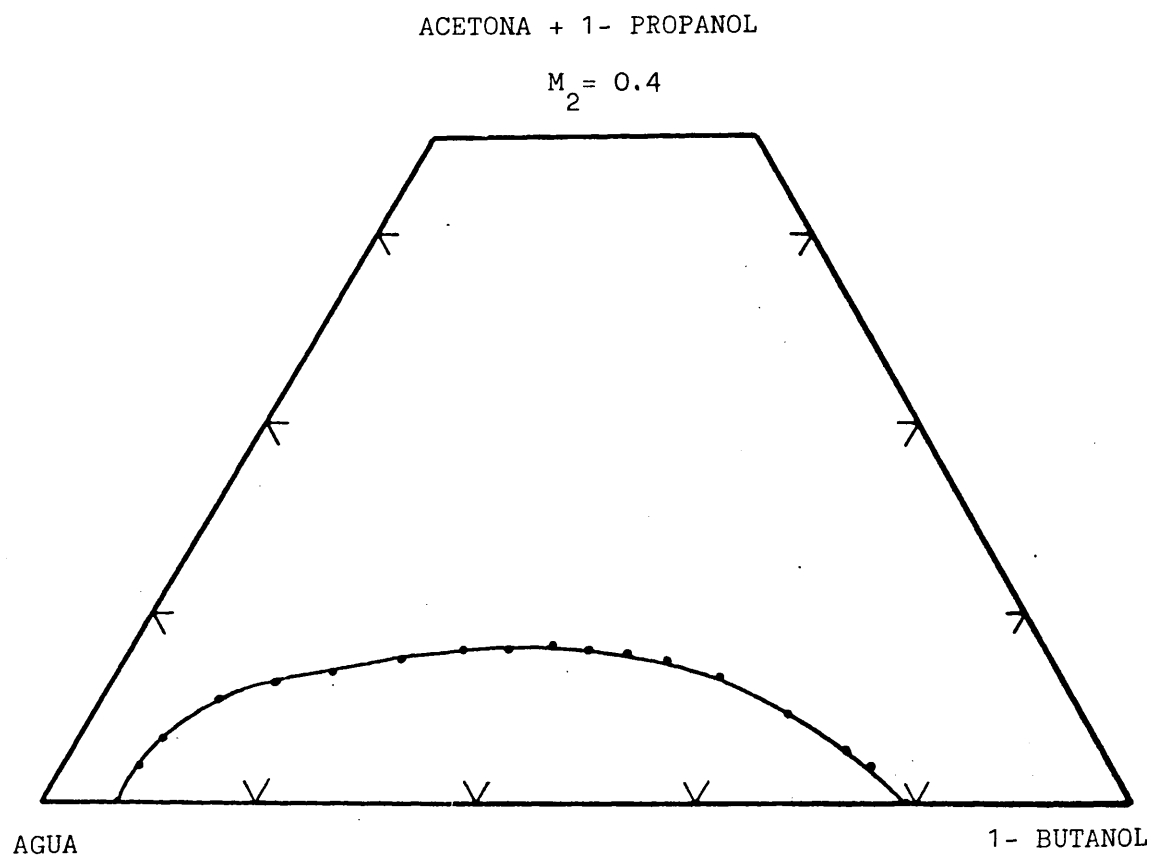


Figura 4.45 Curva de solubilidad del sistema Agua- M_2 - 1 Butano

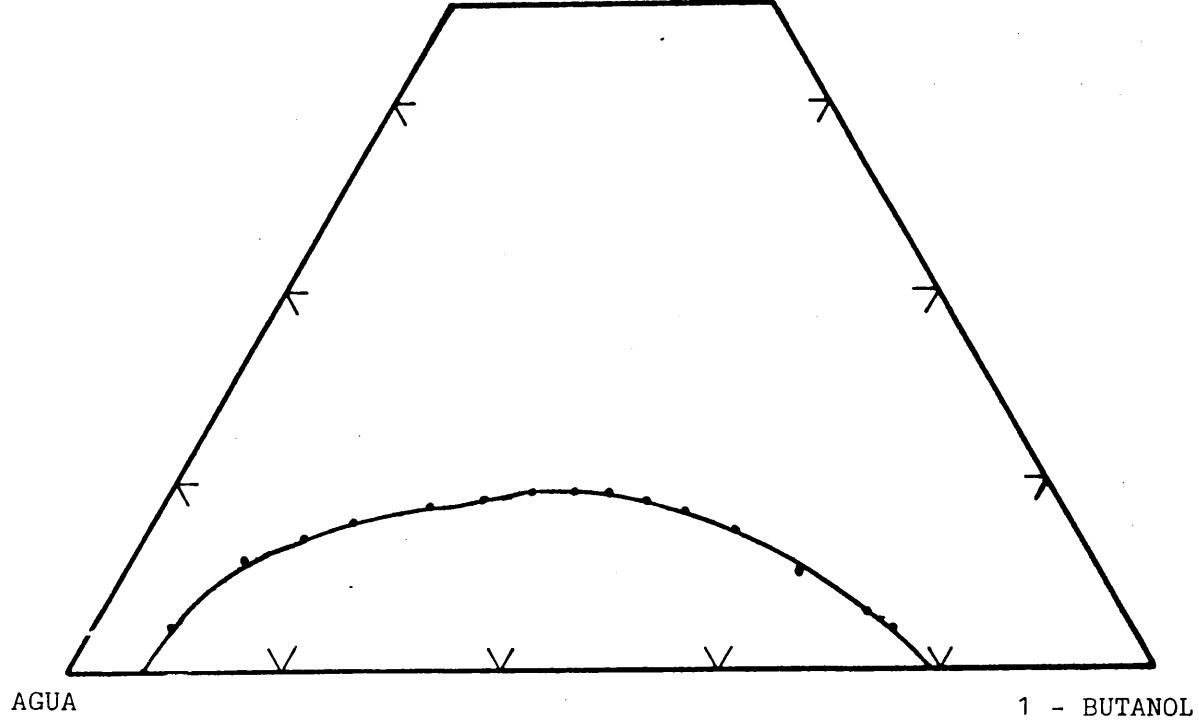


Figura 4.46 Curva de solubilidad del sistema Agua-M₃- 1 Butanol

ACETONA + 1- PROPANOL

$M_4 = 0.8$

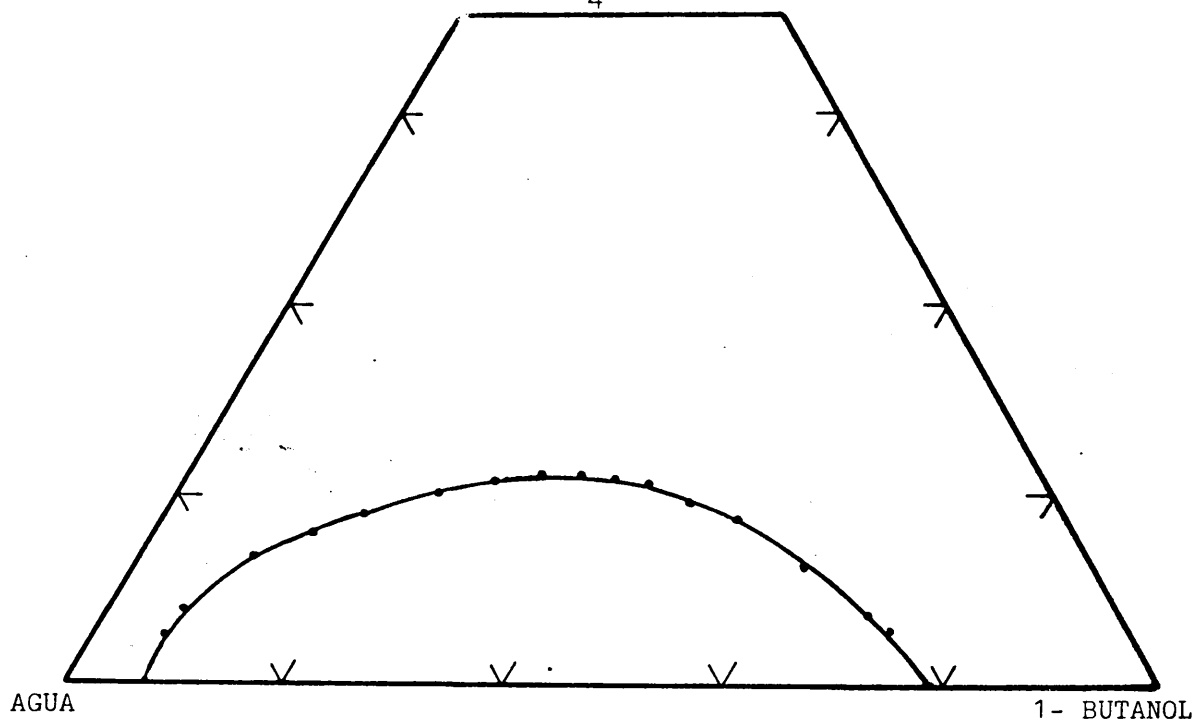


Figura 4.47 Curva de solubilidad del sistema Agua-M₄- 1 Butanol

En la figura 4.48 se representa la curva binodal del sistema ternario Agua-1 Propanol-1 Butanol y los puntos de solubilidad obtenidos para el mismo por Newsman y Beeng (1972) y Dawe y col. (1973). Resulta una buena agrupación entre los datos aportados en este trabajo y los de los otros autores.

En las figuras 4.49 y 4.50 se dibujan todas las curvas de solubilidad del sistema cuaternario, empleando la proyección del modelo tetraédrico sobre un plano paralelo a dos aristas no consecutivas. En el primer caso, el plano de proyección es paralelo a las aristas Agua-1 Butanol y Acetona-1 Propanol. En el segundo caso, el plano de proyección utilizado es paralelo a las aristas Agua-1 Propanol y Acetona-1 Butanol. En la figura 4.50 se han representado también, y,

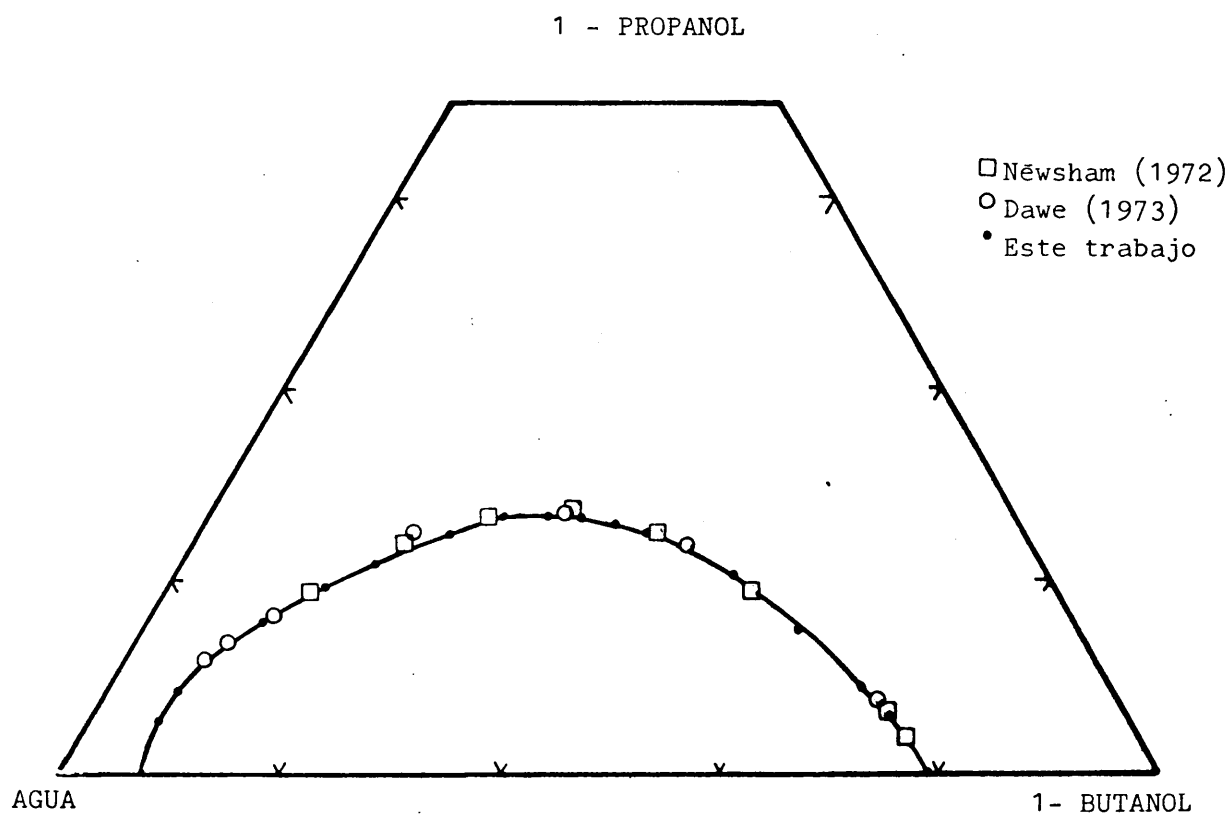


Figura 4.48 Curva de solubilidad del sistema Agua- 1 Propanol-
1 - Butanol

tal como se hizo en los sistemas anteriores, algunos perfiles de solubilidad resultantes de la intersección con la superficie de planos perpendiculares a la arista - del par parcialmente miscible.

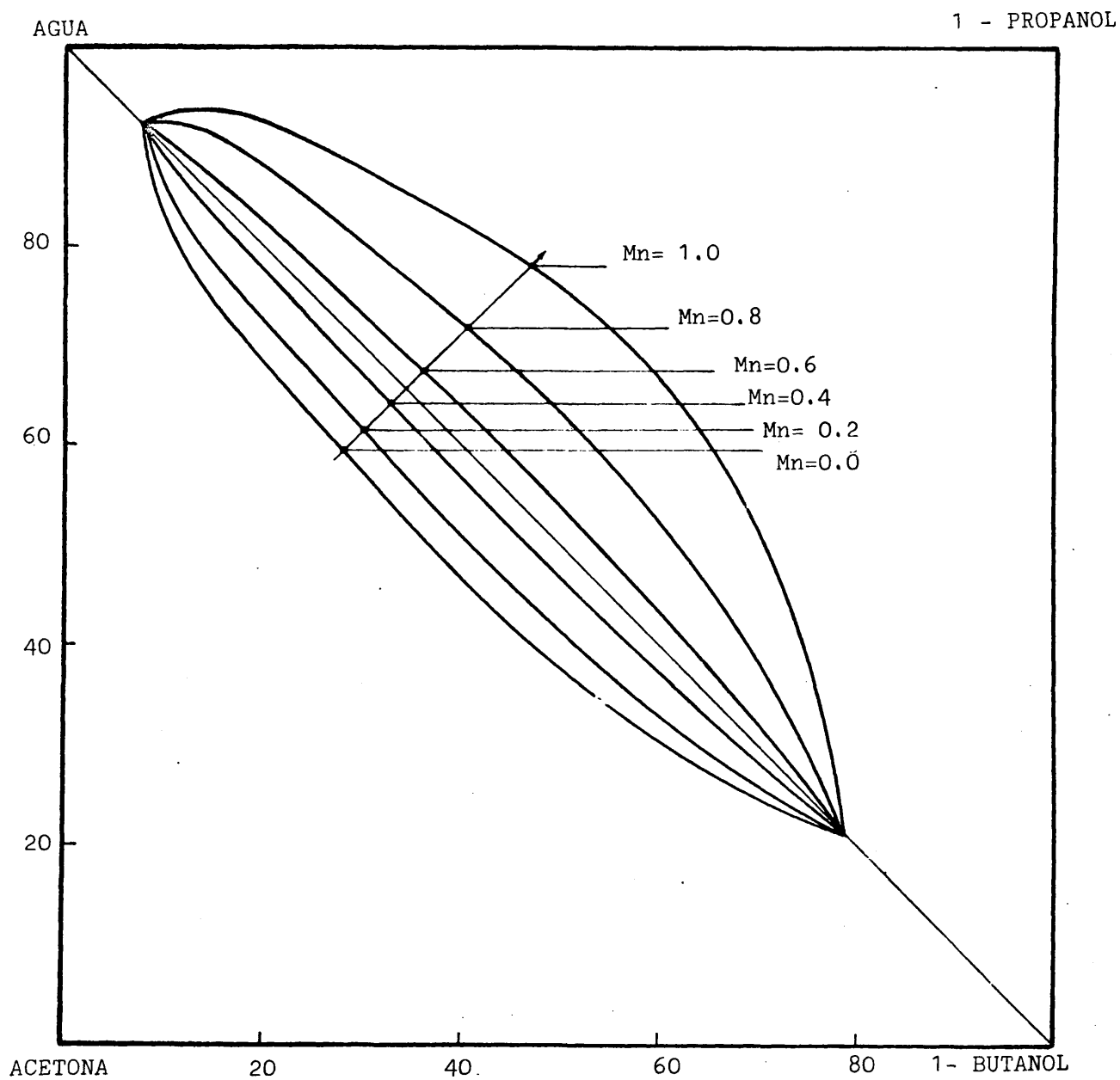


Figura 4.49 Superficie de solubilidad del sistema Agua- Acetona-
-1 Propanol- 1 Butanol

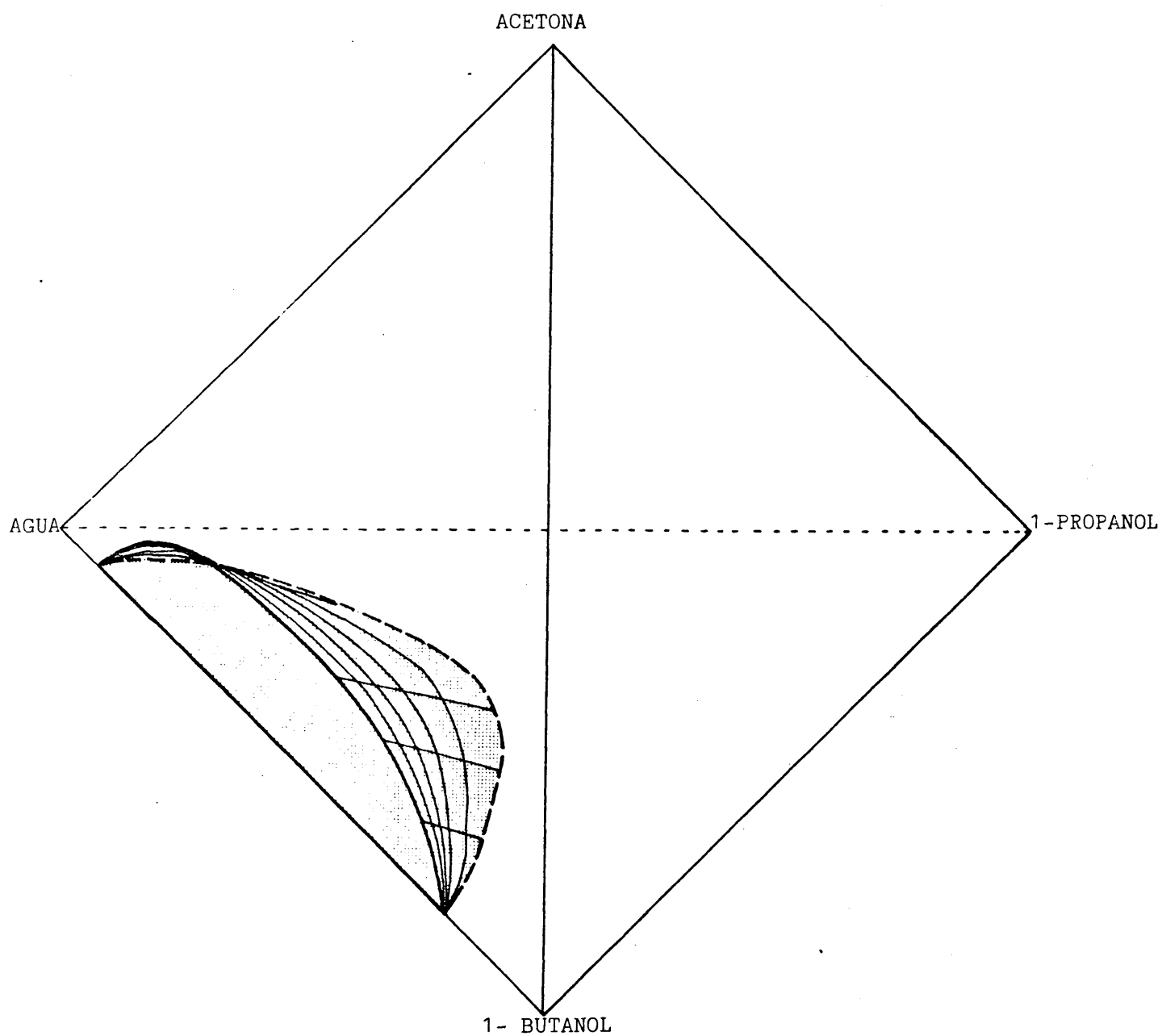


Figura 4.50 Representación de la zona inmiscible del sistema
Agua- Acetona- 1 Propanol- 1 Butanol

RECTAS DE REPARTO

Las rectas de reparto para el sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol, se obtuvieron a partir de las mezclas globales iniciales cuya composición viene definida por los puntos esquematizados en la figura 4.51, donde M_n es la relación (% 1 Propanol)/(% Acetona+% 1 Propanol), X_M es (% 1 Propanol+% Acetona) y O es el punto medio de la arista Agua-1 Butanol.

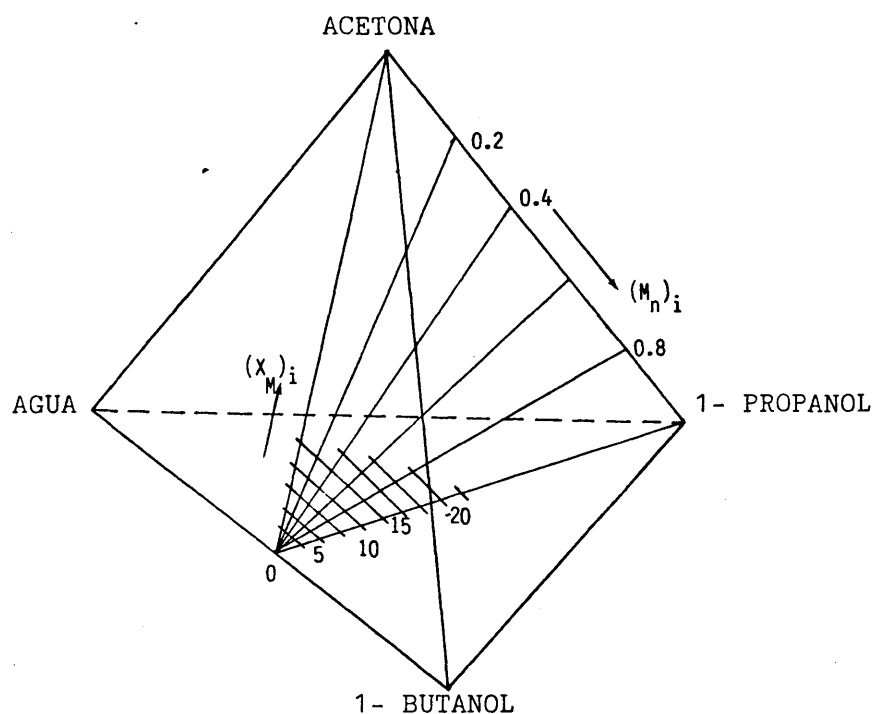


Figura 4.51 Esquema de los puntos representativos de las mezclas globales iniciales

Los resultados se presentan tabulados en tanto por ciento en peso, dándose una tabla para cada valor de M_n .

Tabla 4.24 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol.

Mezclas globales iniciales con Mn = 0.0

AGUA - ACETONA - 1 PROPANOL - 1 BUTANOL		FASE ORGANICA				Mn = 0.0
(X _M) _{inicial}	FASE ACUOSA			FASE ORGANICA		
	% Agua	% Acetona	% 1 Butanol	% Agua	% Acetona	% 1 Butanol
2.5	90.3	2.08	7.61	22.4	2.77	74.8
5.0	87.9	3.97	8.17	24.4	5.58	70.0
7.5	85.7	5.74	8.55	28.0	8.30	63.7
10.0	82.6	7.52	9.84	31.7	10.8	57.5
12.5	79.9	8.82	11.3	40.1	12.9	47.0

Tabla 4.25 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol.
Mezclas globales iniciales con Mn = 0.2

AGUA - ACETONA - 1 PROPANOL - 1 BUTANOL									Mn = 0.2
(X _M) _{inicial}	FASE ACUOSA				FASE ORGANICA				
	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 1 Butanol	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 1 Butanol	
2.5	90.5	1.73	0.20	7.60	22.2	2.19	0.70	74.9	
5.0	88.7	3.21	0.37	7.69	24.2	4.45	1.37	70.0	
7.5	86.4	4.75	0.58	8.28	27.1	6.62	1.93	64.4	
10.0	83.8	6.25	0.90	9.07	30.2	8.64	2.43	58.7	
12.5	80.4	7.68	1.10	10.8	35.2	10.5	2.82	51.3	

Tabla 4.26 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol.
Mezclas globales iniciales con Mn = 0.4

AGUA - ACETONA - 1 PROPANOL - 1 BUTANOL									Mn = 0.4
(X _M) inicial	FASE ACUOSA				FASE ORGANICA				
	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 1 Butanol	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 1 Butanol	
2.5	90.7	1.30	0.40	7.62	21.9	1.63	1.40	74.9	
5.0	89.1	2.40	0.88	7.63	23.5	3.35	2.61	70.5	
7.5	87.6	3.44	1.23	7.71	26.0	5.00	3.90	65.1	
10.0	85.9	4.50	1.57	7.96	28.6	6.59	4.99	59.8	
12.5	83.6	5.67	2.01	8.70	31.9	8.01	5.91	54.2	
15.0	81.6	6.40	2.36	9.65	38.5	9.30	6.40	45.8	

Tabla 4.27 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol.
Mezclas globales iniciales con Mn = 0.6

AGUA - ACETONA - 1 PROPANOL - 1 BUTANOL								Mn = 0.6
(X) _{M inicial}	FASE ACUOSA				FASE ORGANICA			
	% Agua	%Acetona	%1 Propanol	%1 Butanol	% Agua	% Acetona	%1 Propanol	%1 Butanol
2.5	91.1	0.81	0.55	7.58	21.7	1.12	2.10	75.1
5.0	89.6	1.66	1.13	7.63	23.6	2.20	4.05	70.1
7.5	80.3	2.38	1.80	7.56	25.4	3.34	5.87	65.4
10.0	87.0	3.10	2.48	7.47	27.1	4.38	7.53	61.0
12.5	85.3	3.75	3.10	7.80	29.4	5.41	9.00	56.2
15.0	83.7	4.47	3.60	8.23	33.0	6.34	10.2	50.4
17.5	81.8	5.00	4.28	9.03	36.9	7.23	11.1	44.8

Tabla 4.28 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol.
Mezclas globales iniciales con Mn = 0.8

AGUA - ACETONA - 1 PROPANOL - 1 BUTANOL									Mn = 0.8
(X _M) inicial	FASE ACUOSA				FASE ORGANICA				
	% Agua	% Acetona	%1 Propanol	%1 Butanol	% Agua	% Acetona	%1 Propanol	%1 Butanol	
2.5	91.4	0.42	0.72	7.43	21.6	0.55	2.82	75.0	
5.0	90.3	0.84	1.47	7.44	22.8	1.10	5.40	70.7	
7.5	89.4	1.23	2.20	7.28	24.5	1.64	7.98	65.9	
10.0	88.5	1.54	2.95	6.97	26.2	2.21	10.1	61.5	
12.5	87.0	1.93	3.88	7.22	28.2	2.71	12.2	56.9	
15.0	85.7	2.23	4.67	7.33	30.2	3.19	14.0	52.6	
17.5	84.4	2.52	5.47	7.57	33.9	3.70	15.5	46.9	
20.0	83.5	2.60	6.09	7.78	36.7	4.10	16.8	42.4	

Tabla 4.29 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol.
Mezclas globales iniciales con Mn = 1.0

AGUA - ACETONA - 1 PROPANOL - 1 BUTANOL							Mn = 1.0
(X _M) inicial	FASE ACUOSA			FASE ORGANICA			
	% Agua	% 1 Propanol	% 1 Butanol	% Agua	% 1 Propanol	% 1 Butanol	
2.5	91.8	0.94	7.30	21.5	3.50	75.0	
5.0	91.2	1.86	6.94	22.5	6.78	70.7	
7.5	90.4	2.69	6.88	23.1	10.0	66.9	
10.0	89.8	3.63	6.53	24.7	12.9	62.4	
12.5	89.4	4.44	6.16	26.2	15.6	58.3	
15.0	88.8	5.20	6.00	27.6	18.1	54.4	
17.5	87.7	6.19	6.13	28.9	20.4	50.7	
20.0	86.7	7.05	6.25	31.0	22.5	46.5	
22.5	85.0	8.27	6.76	33.0	24.3	42.7	

En la figura 4.52 se representan las rectas de reparto, a 25 °C, del sistema ternario Agua-Acetona-1 Butanol.

En las figuras 4.53 a 4.56, se han representado las cuatro series de rectas de reparto cuaternarias, para cada valor de M_n de la mezcla global inicial. Los planos en los que se ha realizado la proyección son los mismos planos seccionales utilizados para encontrar las curvas de solubilidad. Los valores de M_n de la fase acuosa son superiores a los de la mezcla inicial y, estos a su vez, son mayores que los de la fase orgánica.

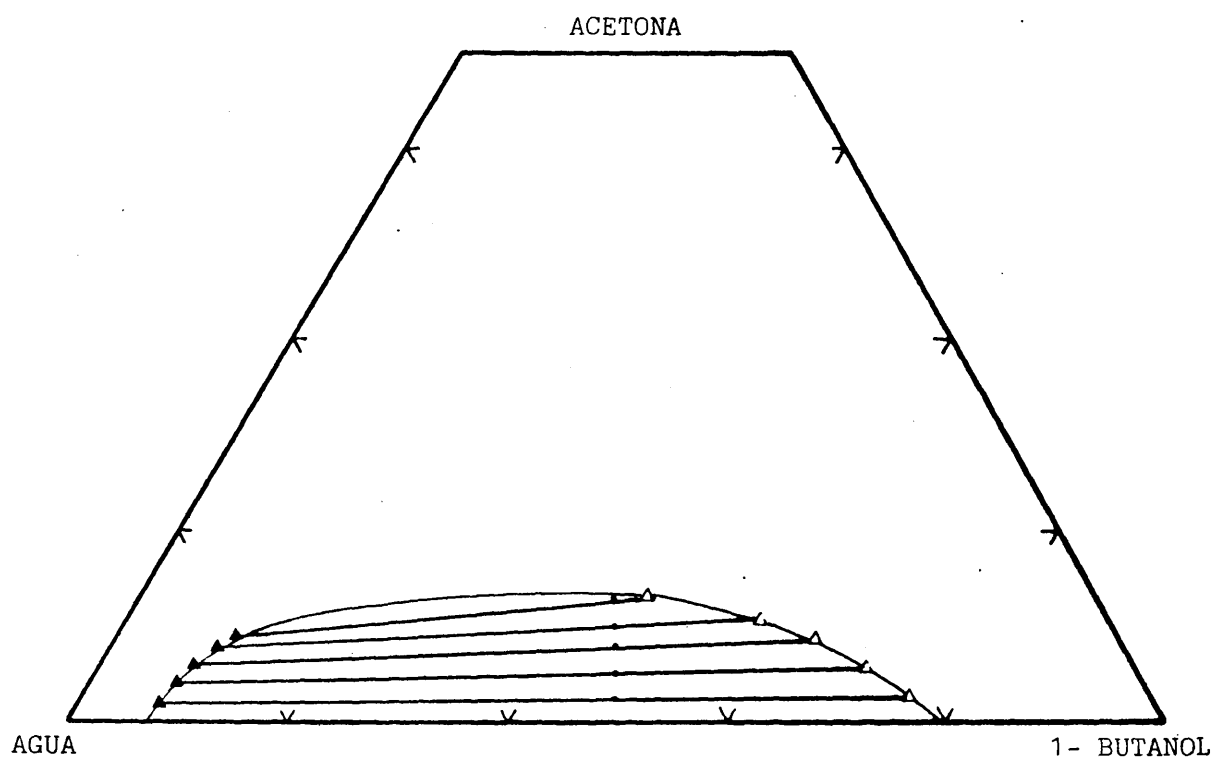


Figura 4.52 Rectas de reparto del sistema Agua-Acetona- 1 Butanol

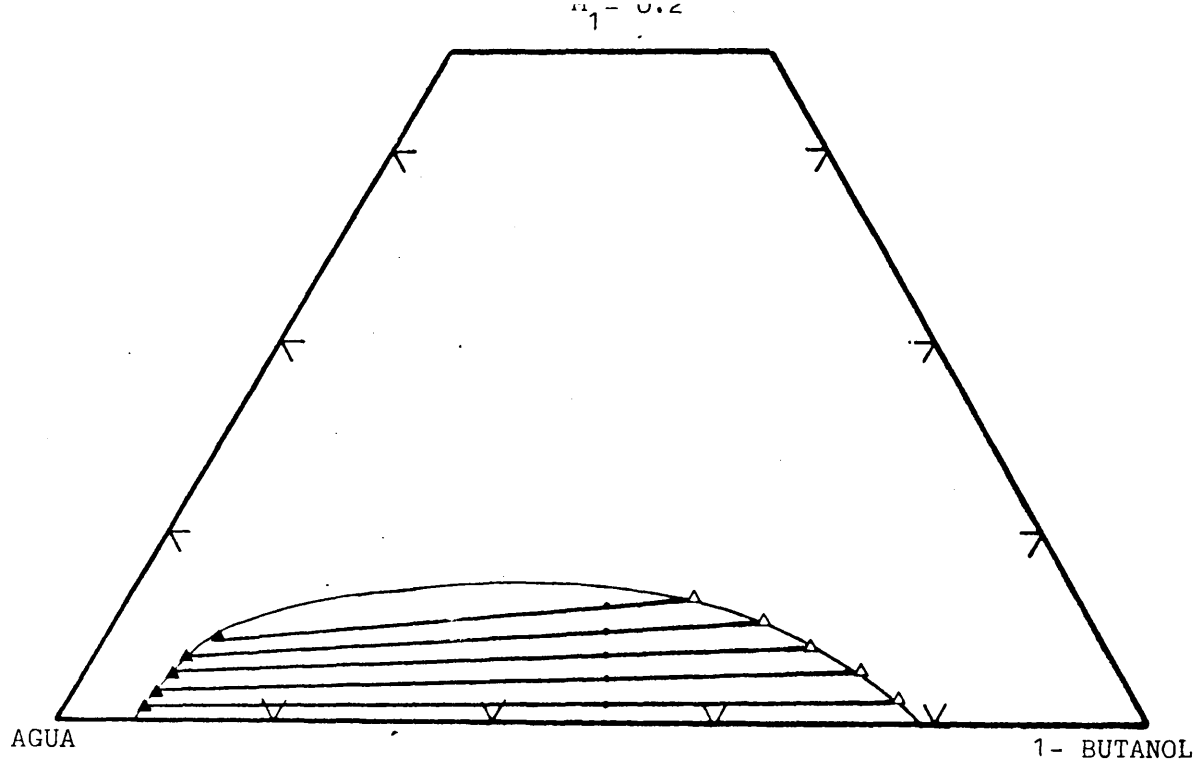


Figura 4.53 Rectas de reparto correspondientes a $(Mn)_i = 0.2$

ACETONA + 1 - PROPANOL

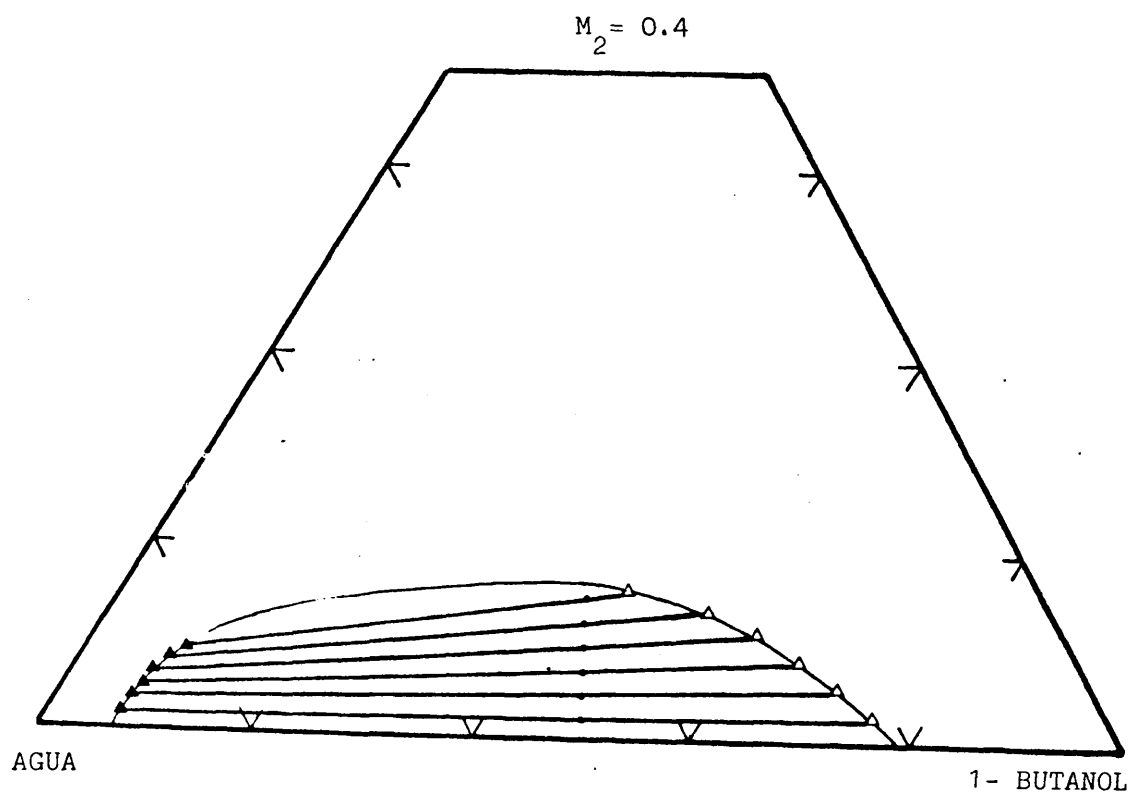


Figura 4.54 Rectas de reparto correspondientes a $(Mn)_i = 0.4$

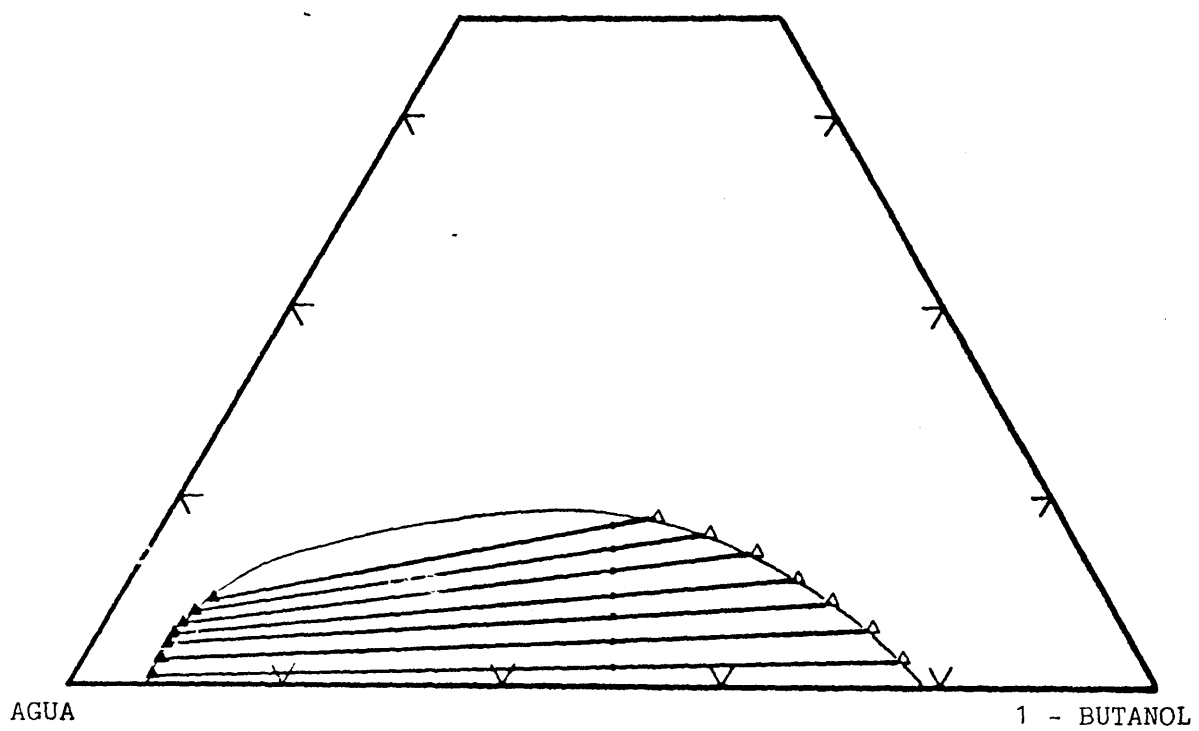


Figura 4.55 Rectas de reparto correspondientes a $(Mn)_i = 0.6$

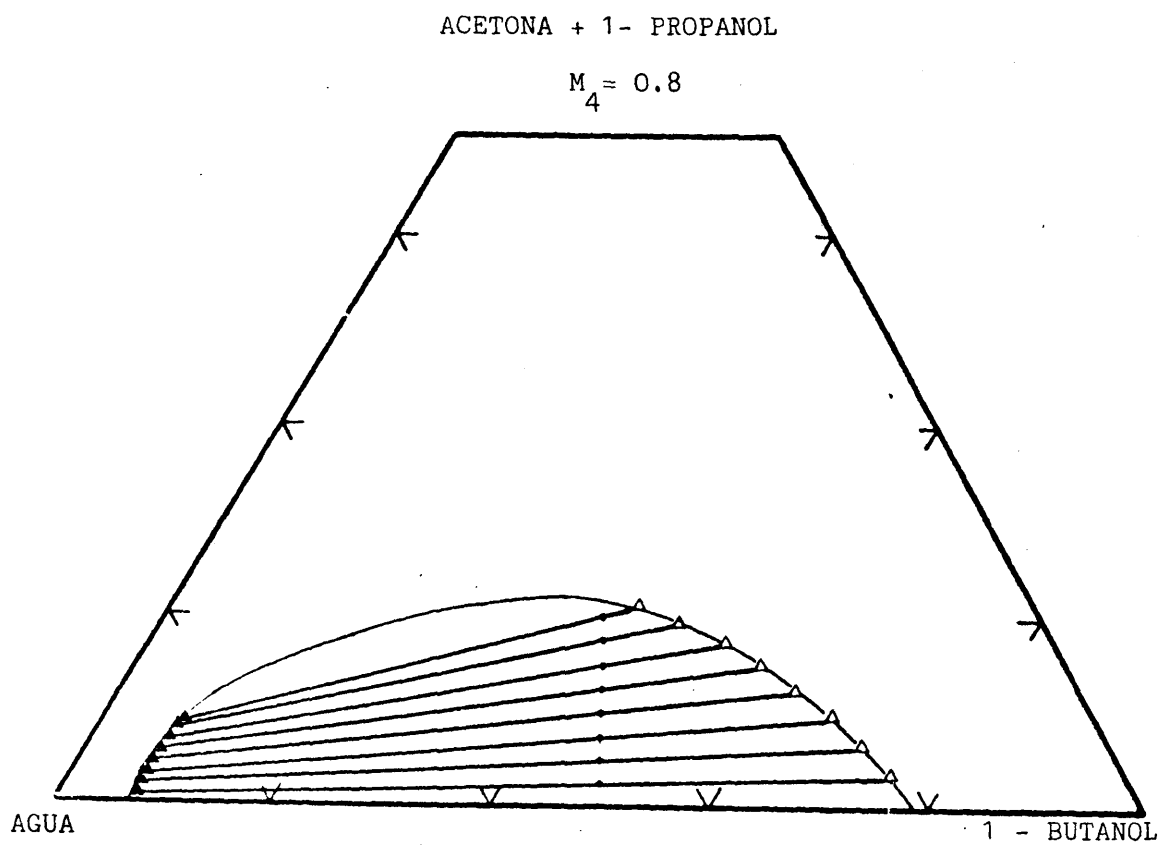


Figura 4.56 Rectas de reparto correspondientes a $(Mn)_i = 0.8$

En la figura 4.57 se dibujan las rectas de reparto determinadas en el sistema ternario Agua-1 Propanol-1 Butanol. Este mismo sistema fué determinado por McCants y col. (1952). A partir de los datos dados por este autor, se han calculado algunos puntos de la curva de distribución del 1 Propanol, que se representan conjuntamente con los de este trabajo, en la figura 4.58.

Se han aplicado las correlaciones de Hand(1930) y Othmer-Tobias (1942) a los sistemas ternarios que forman parte del sistema cuaternario que se está presentando. Los valores calculados de la ordenada en el origen, pendiente y - coeficiente de correlación, para el sistema Agua-Acetona-1 Butanol, son :

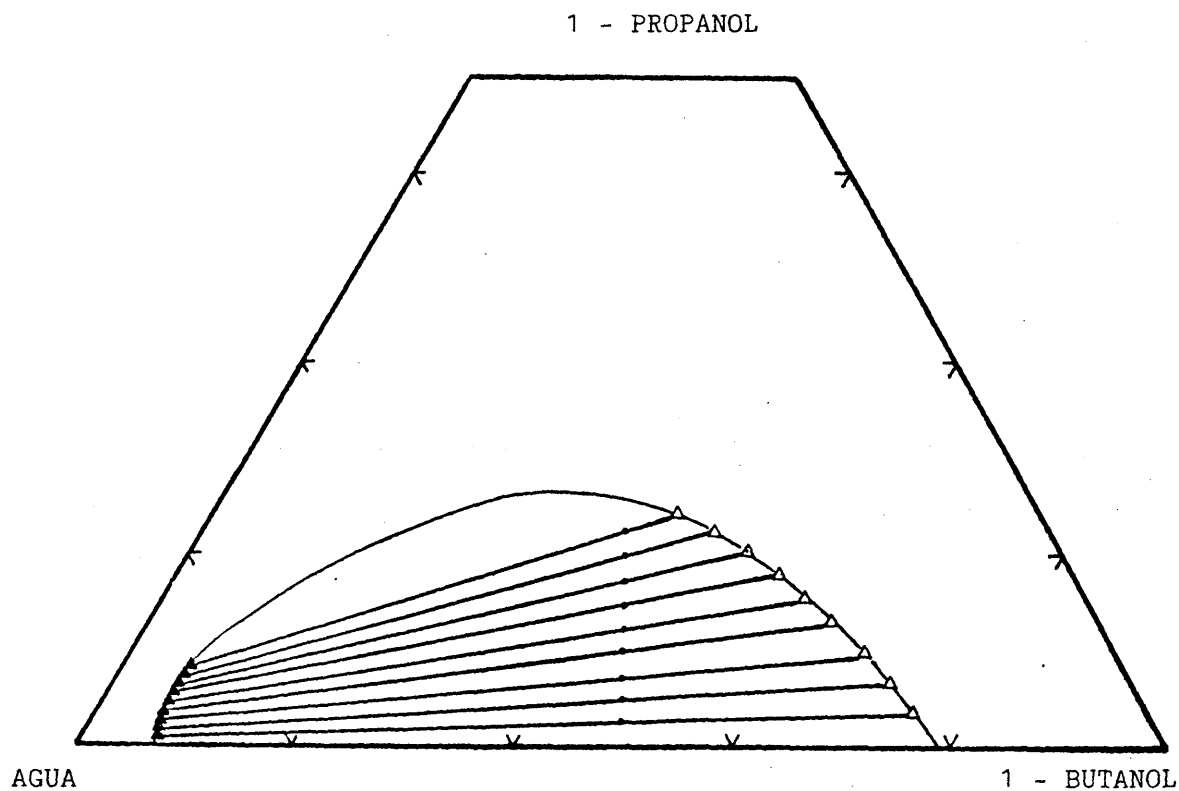


Figura 4.57 Rectas de reparto del sistema Agua-1 Propanol- 1 Butanol

$$n_H = 0.578$$

$$n_{OT} = 0.734$$

$$m_H = 1.234$$

$$m_{OT} = 1.260$$

Coefficiente de correlación = 0.998 y 0.997 respectivamente

Para el sistema Agua-1 Propanol-1 Butanol los valores calculados pa_

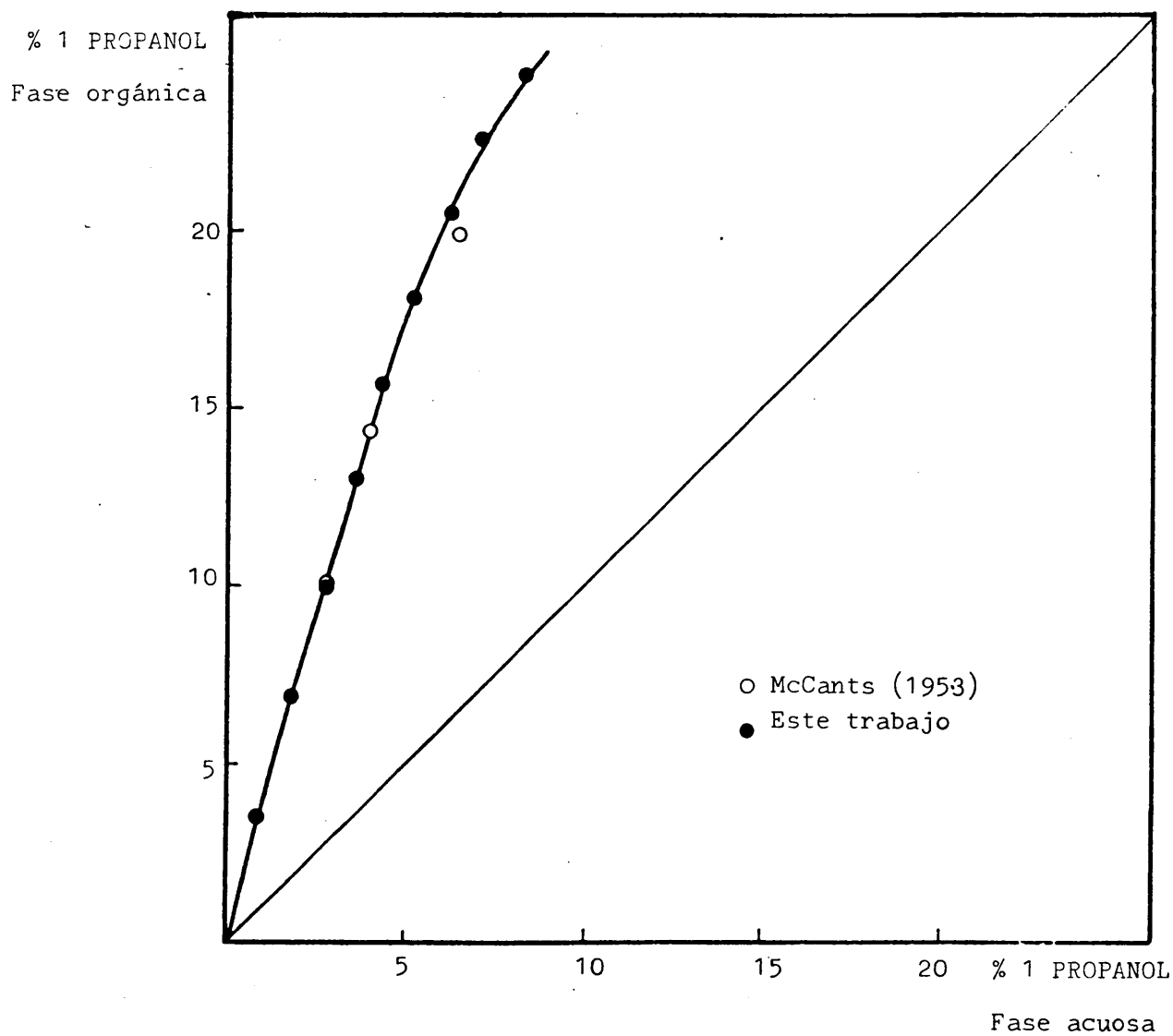


Figura 4.58 Curva de distribución del sistema Agua-1 Propanol-1 Butanol

ra estas correlaciones, son:

$$n_H = 0.911$$

$$n_{OT} = 1.133$$

$$m_H = 1.133$$

$$m_{OT} = 2.109$$

Coeficiente de correlación lineal = 0.999 y 0.985 respectivamente

En las figuras que se presentan a continuación, se correlacionan las composiciones de las fases conjugadas de tres formas distintas:

- En la figura 4.59 y en la 4.60 se representa la fase acuosa y la fase orgánica respectivamente, utilizando una modificación del método propuesto por Chang y Moulton (1953)

- En las tres figuras siguientes se emplean métodos de representación propuestos en este trabajo y ya justificados en el apartado 4.1.1.2. Así, en la figura 4.61 se hace la correlación gráfica en la fase acuosa ; de los parámetros de mezcla global inicial. Equivalentemente se construye la gráfica 4.62 para la fase orgánica. Del adecuado uso de estas figuras se pueden obtener directamente composiciones de equilibrio para tres compuestos en cada fase, calculando el cuarto compuesto por diferencia a 100 % . La última gráfica que se construye para este sistema cuaternario, Agua-Acetona-1 propanol-1 Butanol, da las relaciones de equilibrio completas entre las dos fases conjugadas. Los extremos de cada recta de reparto se obtienen en los puntos para los que se encuentran los mismos valores de los parámetros de correlación.

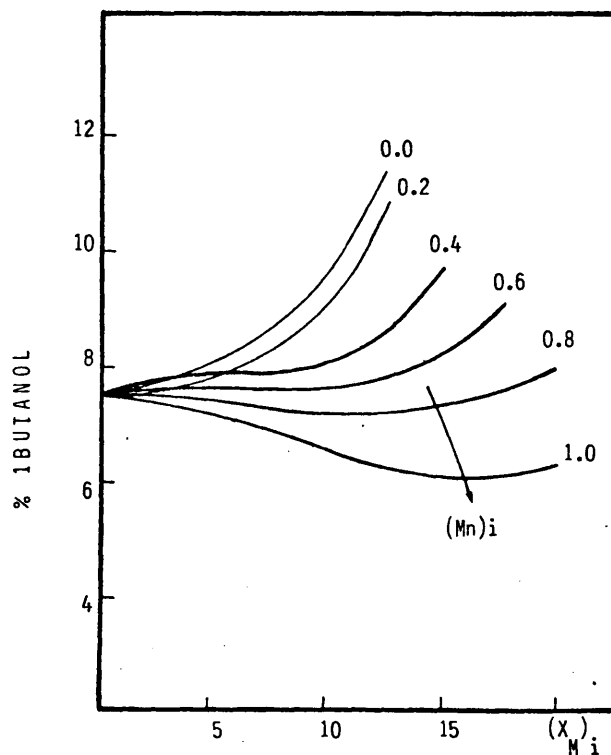
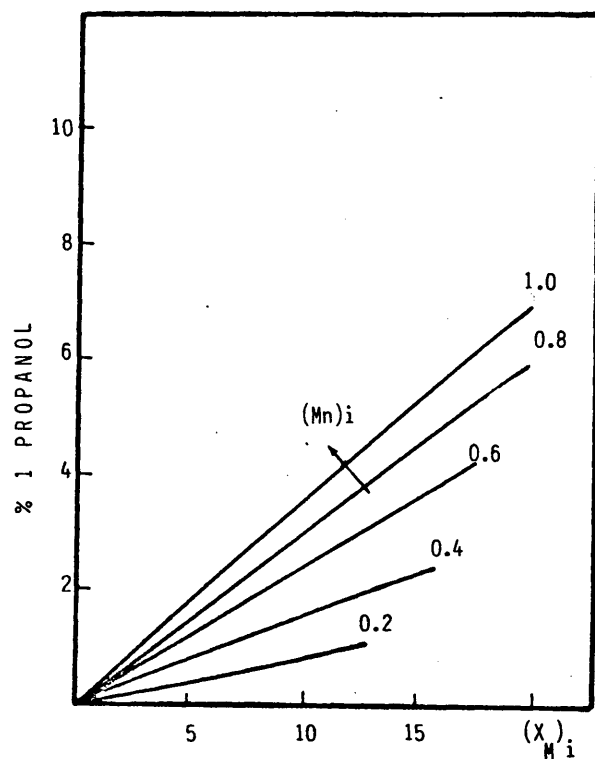
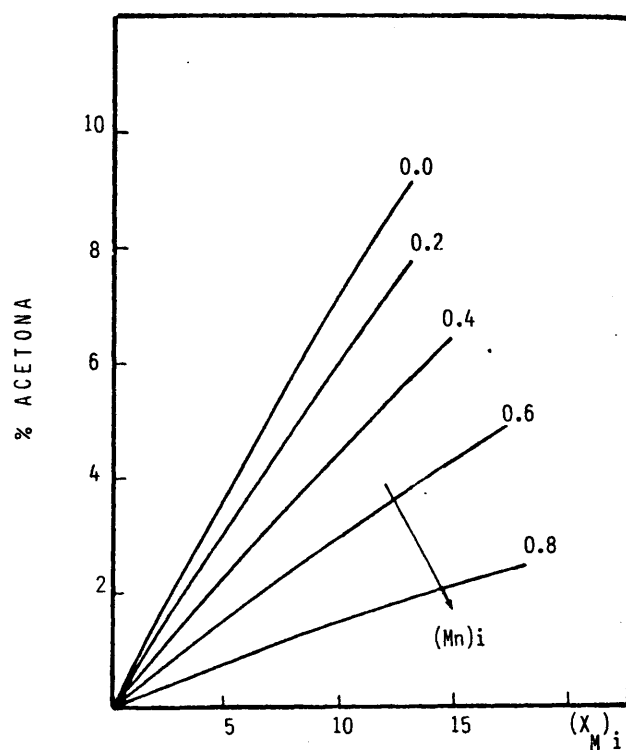
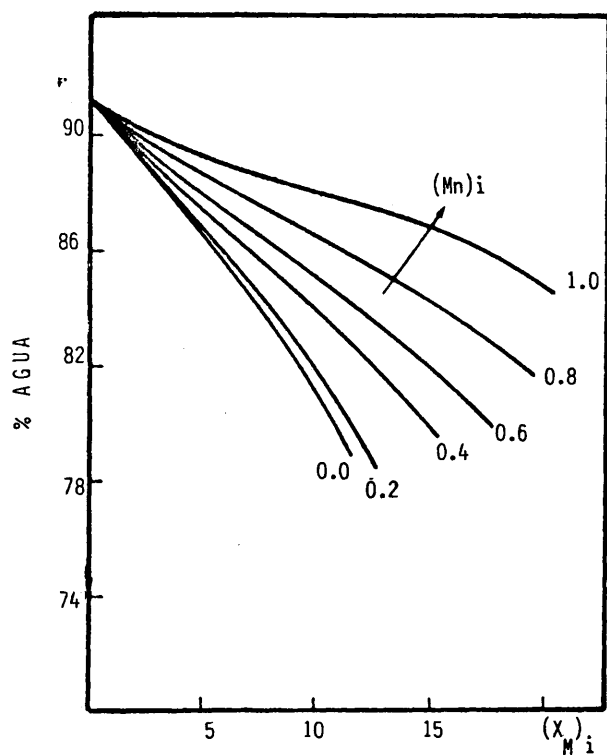


Figura 4.59 Sistema Agua-Acetona- 1 Propanol- 1 Butanol. Distribución en fase acuosa

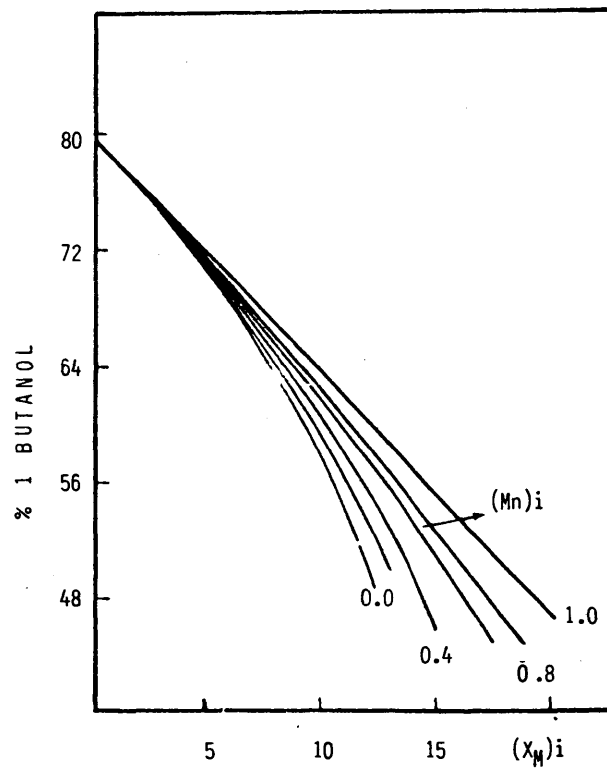
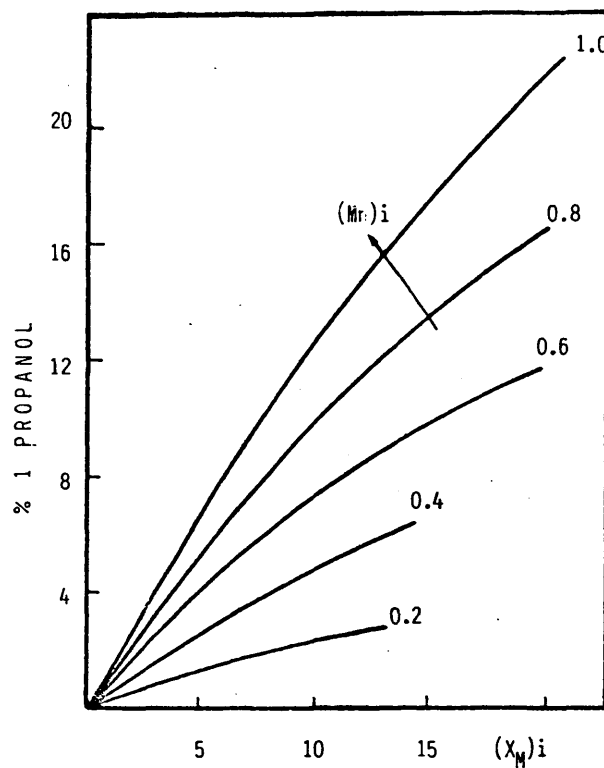
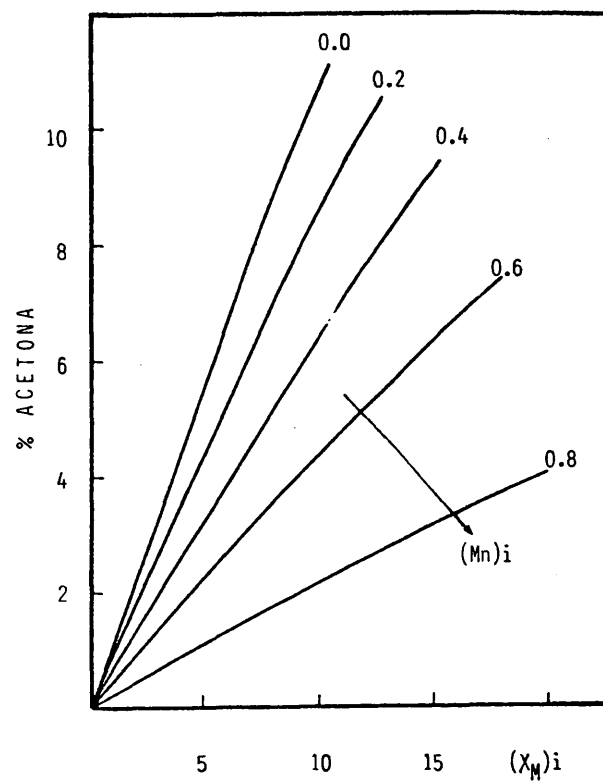
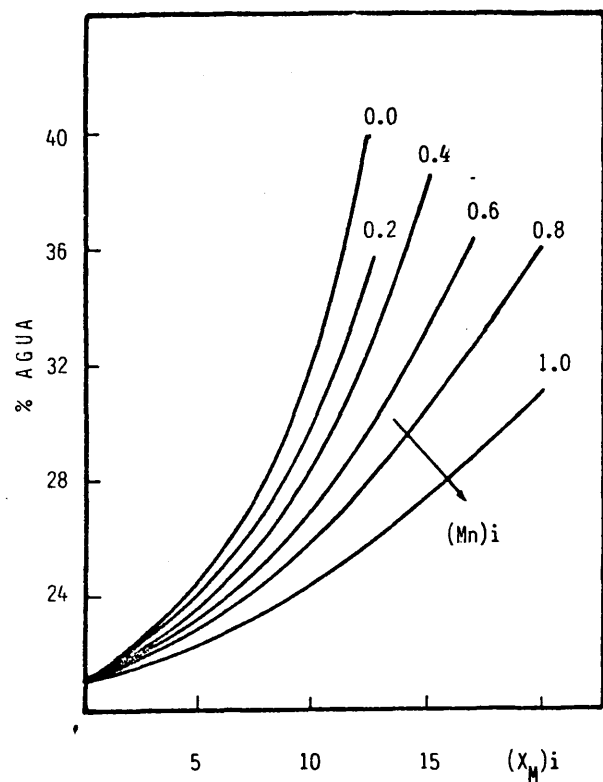


Figura 4.60 Sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol. Distribución en fase orgánica

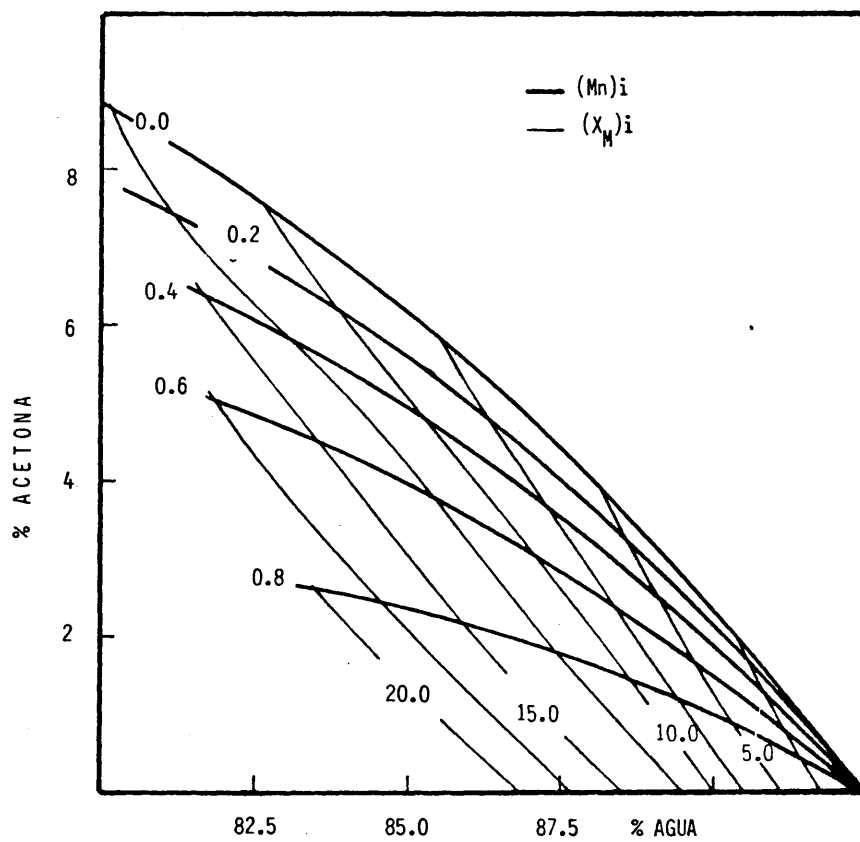
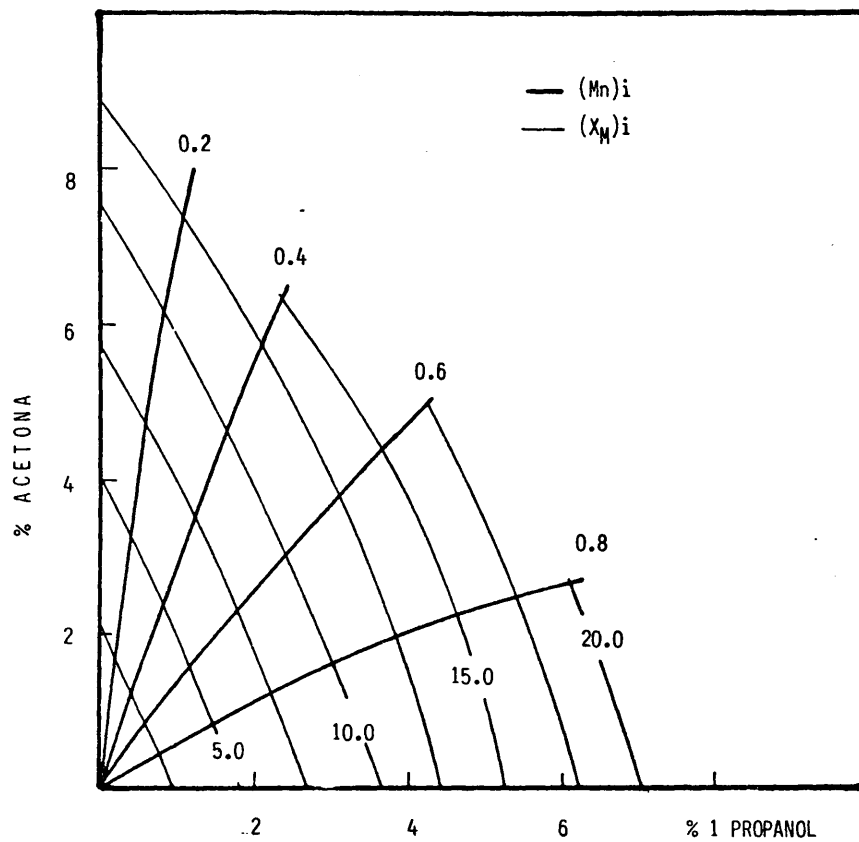


Figura 4.61 Sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol. Relaciones de equilibrio en fase acuosa con parámetros iniciales

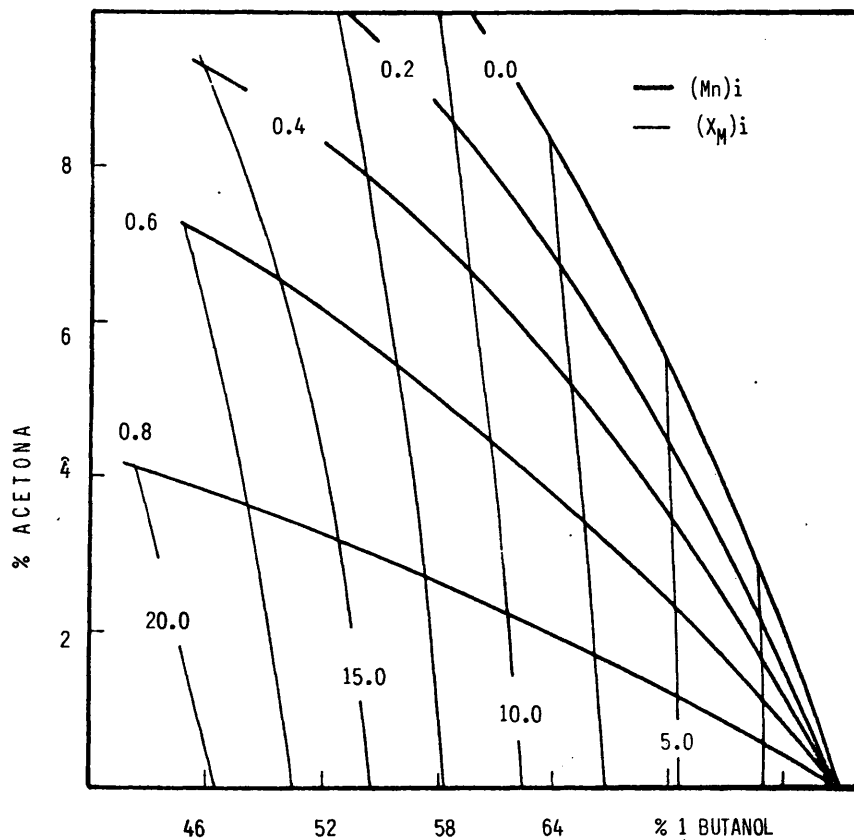
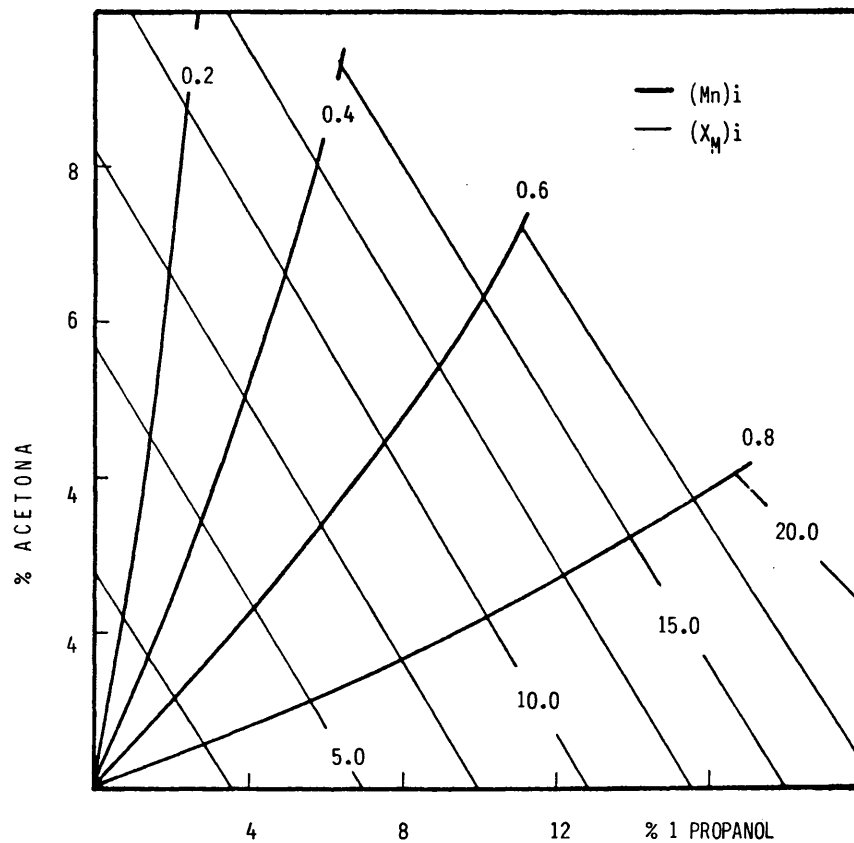


Figura 4.62 Sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol. Relaciones de equilibrio en fase orgánica con parámetros iniciales

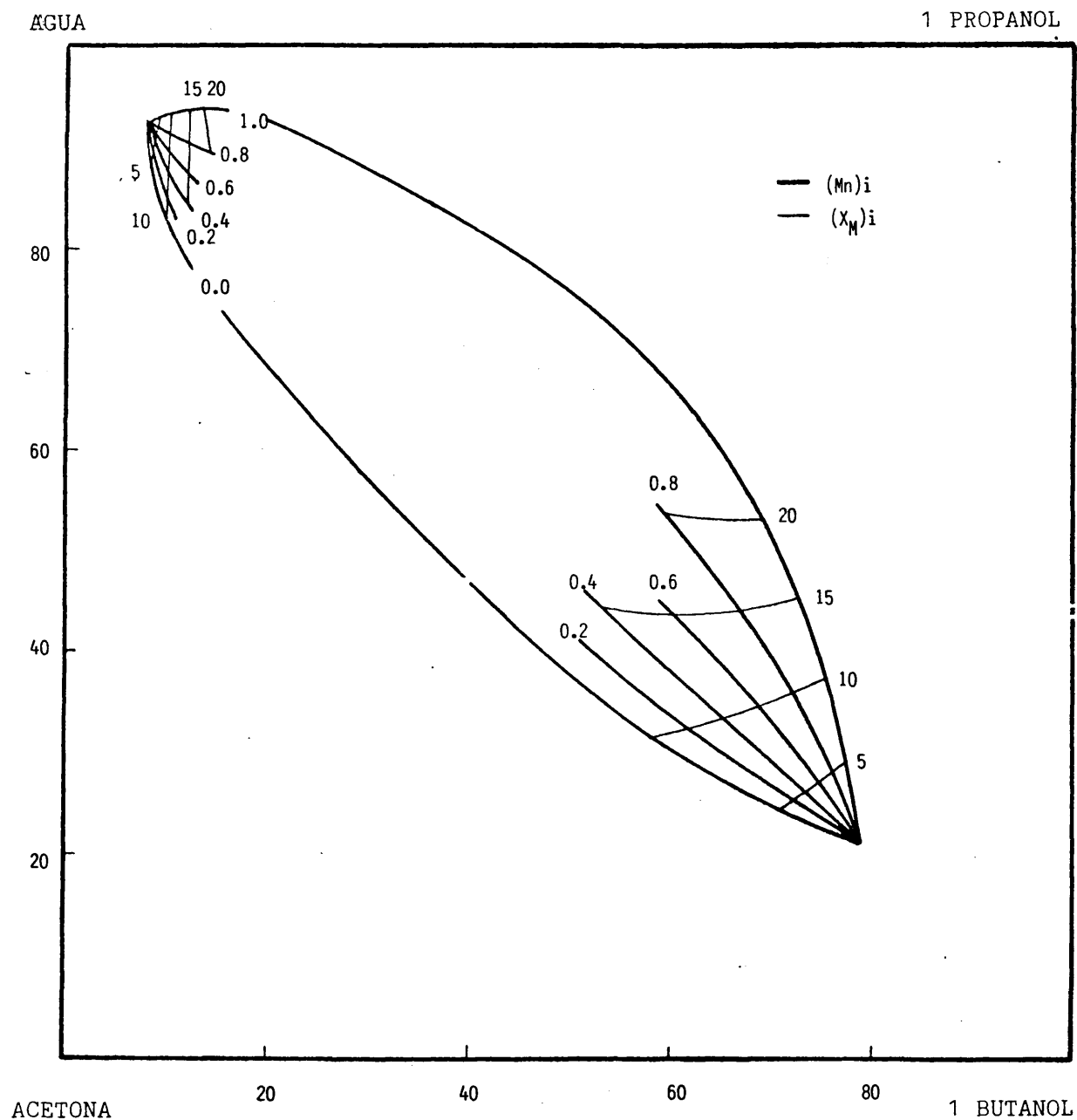


Figura 4.63 Representación completa de las relaciones de equilibrio entre fases del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol

4.1.2.4. Sistema AGUA-ACETONA-1 PROPANOL-2 BUTANONA

SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD

En la figura 4.64 se esquematizan los seis planos ternarios y cuaternarios que han sido analizados para determinar la superficie de solubilidad de este sistema.

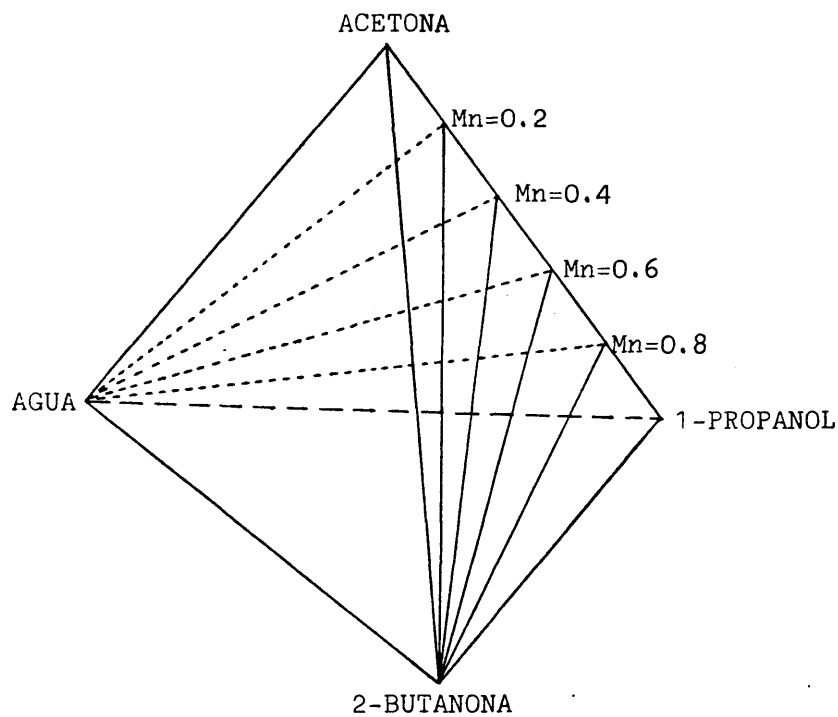


Figura 4.64 Planos seccionales analizados para la determinación de la superficie de solubilidad del sistema Agua--Acetona-1 Propanol-2 Butanona

Cada uno de los puntos de la superficie de solubilidad se ha encontrado siguiendo el esquema de valoración que se presenta en la figura 4.65 .

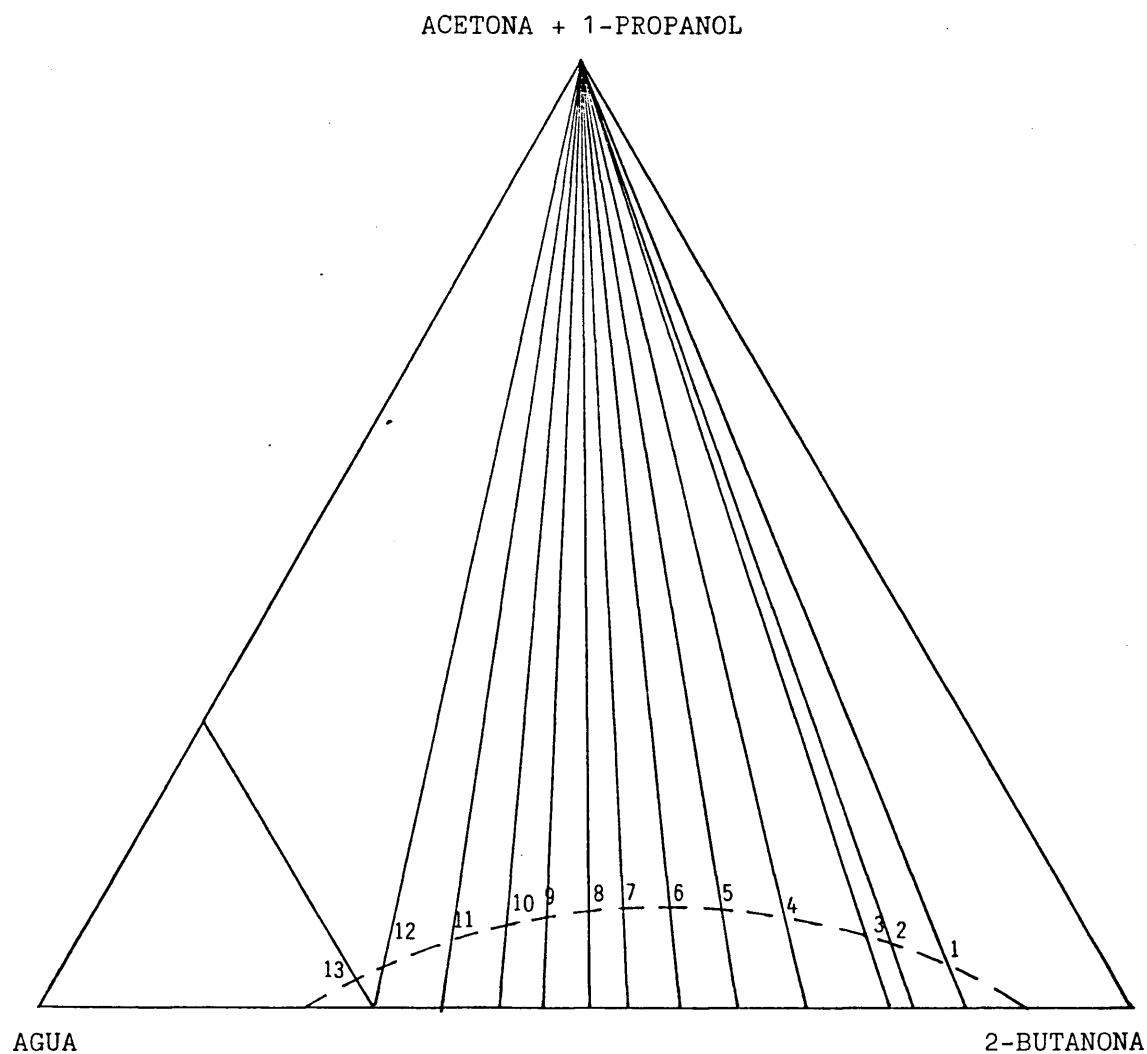


Figura 4.65 Esquema de valoración para la determinación de las -
curvas de solubilidad de los distintos planos seccio-
nales

Los valores extremos de las líneas de valoración esquematizadas
son :

<u>Punto</u>	<u>MEZCLA VALORADA</u>	<u>MEZCLA VALORANTE</u>
1	$\frac{\text{Agua}}{2 \text{ Butanona}} = \frac{5}{28}$	Mn
2	$\frac{\text{Agua}}{2 \text{ Butanona}} = \frac{1}{4}$	Mn
3	$\frac{\text{Agua}}{2 \text{ Butanona}} = \frac{2}{7}$	Mn
4	$\frac{\text{Agua}}{2 \text{ Butanona}} = \frac{3}{7}$	Mn
5	$\frac{\text{Agua}}{2 \text{ Butanona}} = \frac{4}{7}$	Mn
6	$\frac{\text{Agua}}{2 \text{ Butanona}} = \frac{5}{7}$	Mn
7	$\frac{\text{Agua}}{2 \text{ Butanona}} = \frac{6}{7}$	Mn
8	$\frac{\text{Agua}}{2 \text{ Butanona}} = \frac{1}{1}$	Mn
9	$\frac{\text{Agua}}{2 \text{ Butanona}} = \frac{7}{6}$	Mn
10	$\frac{\text{Agua}}{2 \text{ Butanona}} = \frac{7}{5}$	Mn
11	$\frac{\text{Agua}}{2 \text{ Butanona}} = \frac{7}{4}$	Mn
12	$\frac{\text{Agua}}{2 \text{ Butanona}} = \frac{7}{3}$	Mn
13	$\frac{\text{Agua}}{2 \text{ Butanona}} = \frac{7}{3}$	$\frac{\text{Mn}}{\text{Agua}} = \frac{3}{7}$

Los resultados se expresan tabulados en tanto por ciento en peso en las siguientes tablas :

Plano ternario AGUA-ACETONA-2 BUTANONA

$$M = \frac{\% 1 \text{ Propanol}}{\% \text{ Acetona} + \% 1 \text{ Propanol}} = 0$$

Tabla 4.30

Plano cuaternario AGUA-M₁- 2 BUTANONA

$$M_1 = \frac{\% 1 \text{ Propanol}}{\% \text{ Acetona} + \% 1 \text{ Propanol}} = 0.2$$

Tabla 4.31

Plano cuaternario AGUA-M₂- 2 BUTANONA

$$M_2 = \frac{\% 1 \text{ Propanol}}{\% \text{ Acetona} + \% 1 \text{ Propanol}} = 0.4$$

Tabla 4.32

Plano cuaternario AGUA-M₃- 2 BUTANONA

$$M_3 = \frac{\% 1 \text{ Propanol}}{\% \text{ Acetona} + \% 1 \text{ Propanol}} = 0.6$$

Tabla 4.33

Plano cuaternario AGUA-M₄- 2 BUTANONA

$$M_4 = \frac{\% 1 \text{ Propanol}}{\% \text{ Acetona} + \% 1 \text{ Propanol}} = 0.8$$

Tabla 4.34

Plano ternario AGUA-1 PROPANOL-2 BUTANONA

$$M = \frac{\% 1 \text{ Propanol}}{\% \text{ Acetona} + \% 1 \text{ Propanol}} = 1$$

Tabla 4.35

Tabla 4.30 Superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona. Puntos pertenecientes al plano ternario con Mn = 0.0

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% 2 BUTANONA</u>
Binario	11.9	0	88.1 (*)
1	14.3	5.8	79.9
2	18.1	9.3	72.5
3	19.9	10.3	69.8
4	26.4	12.0	61.6
5	31.9	12.4	55.7
6	36.5	12.3	51.2
7	40.7	11.8	47.5
8	44.2	11.6	44.2
9	47.7	11.2	41.1
10	52.4	10.3	37.4
11	58.0	8.8	33.2
12	66.2	5.4	28.4
13	70.0	3.2	26.8
Binario	74.6	0	25.4 (*)

(*) La solubilidad de los pares binarios ha sido obtenida por análisis cromatográfico .

El valor promedio determinado por Sorensen y Arlt (1979) a partir de la recopilación de datos binarios anteriores es:

<u>AGUA</u>	<u>2 BUTANONA</u>
11.50	88.50
75.16	24.84

Tabla 4.31 Superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona. Puntos pertenecientes al plano con Mn = 0.2

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% 1 PROPANOL</u>	<u>% 2 BUTANONA</u>
Binario	11.19	0	0	88.1
1	14.5	3.4	0.8	81.3
2	18.5	6.1	1.5	73.9
3	20.4	6.7	1.7	71.2
4	27.0	8.0	2.0	63.0
5	32.6	8.2	2.0	57.2
6	37.5	8.0	2.0	52.5
7	41.6	7.9	2.0	48.5
8	45.3	7.6	1.9	45.3
9	49.0	7.3	1.8	41.9
10	53.4	6.8	1.7	38.1
11	59.0	5.9	1.5	33.6
12	67.0	3.5	0.9	28.6
13	70.0	2.3	0.6	27.1
Binario	74.6	0	0	25.4

Tabla 4.32 Superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona. Puntos pertenecientes al plano con Mn = 0.4

<u>Punto</u>	<u>% AGUÁ</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% 1 PROPANOL</u>	<u>% 2 BUTANONA</u>
Binario	11.9	0	0	88.1
1	14.7	1.9	1.2	82.2
2	18.7	3.8	2.5	75.0
3	20.7	4.2	2.8	72.3
4	27.4	5.2	3.4	64.0
5	33.1	5.5	3.6	57.8
6	38.0	5.3	3.5	53.2
7	42.2	5.1	3.4	49.3
8	45.9	4.9	3.3	45.9
9	49.7	4.6	3.1	42.6
10	54.1	4.4	2.9	38.6
11	59.7	3.7	2.5	34.1
12	67.0	2.6	1.7	28.7
13	70.0	1.6	1.0	27.4
Binario	74.6	0	0	25.4

Tabla 4.33 Superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona. Puntos pertenecientes al plano con $M_n = 0.6$

<u>Punto</u>	<u>% AGÜA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% 1 PROPANOL</u>	<u>% 2 BUTANONA</u>
Binario	11.9	0	0	88.1
1	14.7	1.2	1.9	82.2
2	18.9	2.2	3.4	75.5
3	20.9	2.4	3.7	73.0
4	27.7	3.1	4.6	64.6
5	33.5	3.2	4.8	58.5
6	38.5	3.1	4.6	53.8
7	42.8	2.9	4.4	49.9
8	46.5	2.8	4.3	46.5
9	50.1	2.8	4.1	43.0
10	54.7	2.5	3.8	39.0
11	60.2	2.2	3.2	34.4
12	67.6	1.4	2.1	28.9
13	70.0	1.0	1.5	27.5
Binario	74.6	0	0	25.4

Tabla 4.34 Superficie de solubilidad a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona. Puntos pertenecientes al plano con $M_r = 0.8$

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% ACETONA</u>	<u>% 1 PROPANOL</u>	<u>% 2 BUTANONA</u>
Binario	11.9	0	0	88.1
1	14.7	0.5	2.2	82.6
2	19.1	0.9	3.7	76.3
3	21.0	1.1	4.3	73.6
4	28.0	1.3	5.4	65.3
5	33.8	1.4	5.8	59.0
6	38.7	1.4	5.7	54.2
7	42.9	1.4	5.4	50.3
8	46.8	1.3	5.1	46.8
9	50.5	1.3	5.0	43.2
10	54.9	1.2	4.7	39.2
11	60.5	1.0	4.0	34.5
12	67.6	0.7	2.6	29.1
13	70.0	0.4	1.8	27.8
Binario	74.6	0	0	25.4

Tabla 4.35. Superficie de solubilidad a 25 °c del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona. Puntos pertenecientes al plano ternario con Mn = 1.0

<u>Punto</u>	<u>% AGUA</u>	<u>% 1 PROPANOL</u>	<u>% 2 BUTANONA</u>
Binario	11.9	0	88.1
1	15.0	2.5	82.5
2	19.1	4.4	76.5
3	21.1	5.1	73.8
4	28.1	6.3	65.6
5	34.0	6.7	59.3
6	38.9	6.5	54.6
7	43.3	6.2	50.5
8	47.0	6.0	47.0
9	50.8	5.7	43.5
10	55.3	5.2	39.5
11	60.8	4.5	34.7
12	67.9	3.0	29.1
13	70.0	2.0	28.0
Binario	74.6	0	25.4

En la figura 4.66 se representan los puntos de solubilidad experimentales obtenidos en este trabajo y los determinados por Othmer y col. (1952), para el sistema ternario Agua-Acetona-2 Butanona. Se puede apreciar una buena concordancia.

Las curvas de solubilidad cuaternarias, para el sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona, se presentan en las figuras 4.67 a 4.70. Como en los casos anteriores, los planos seccionales cuaternarios dibujados tienen unos valores de Mn dados por 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8 respectivamente.

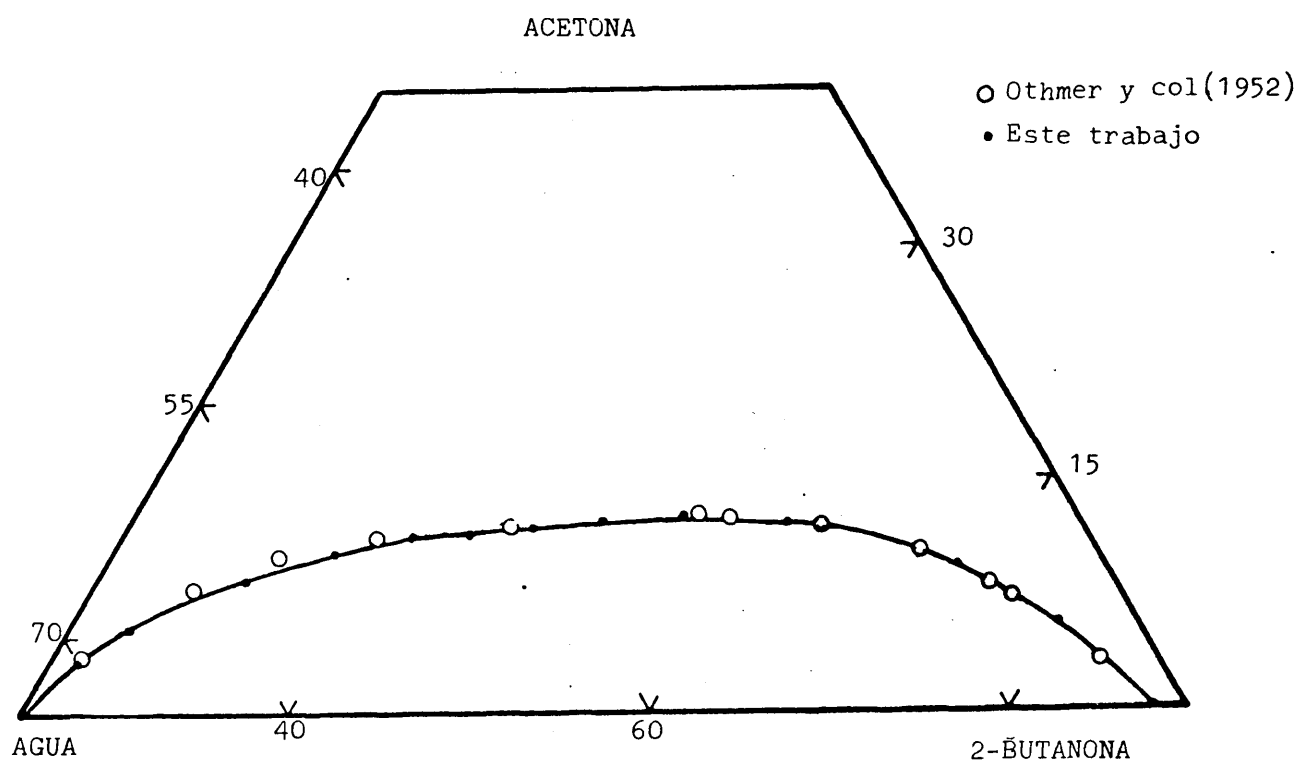


Figura 4.66 Curva de solubilidad del sistema Agua-Acetona-2 Butanona

$$M_1 = 0.2$$

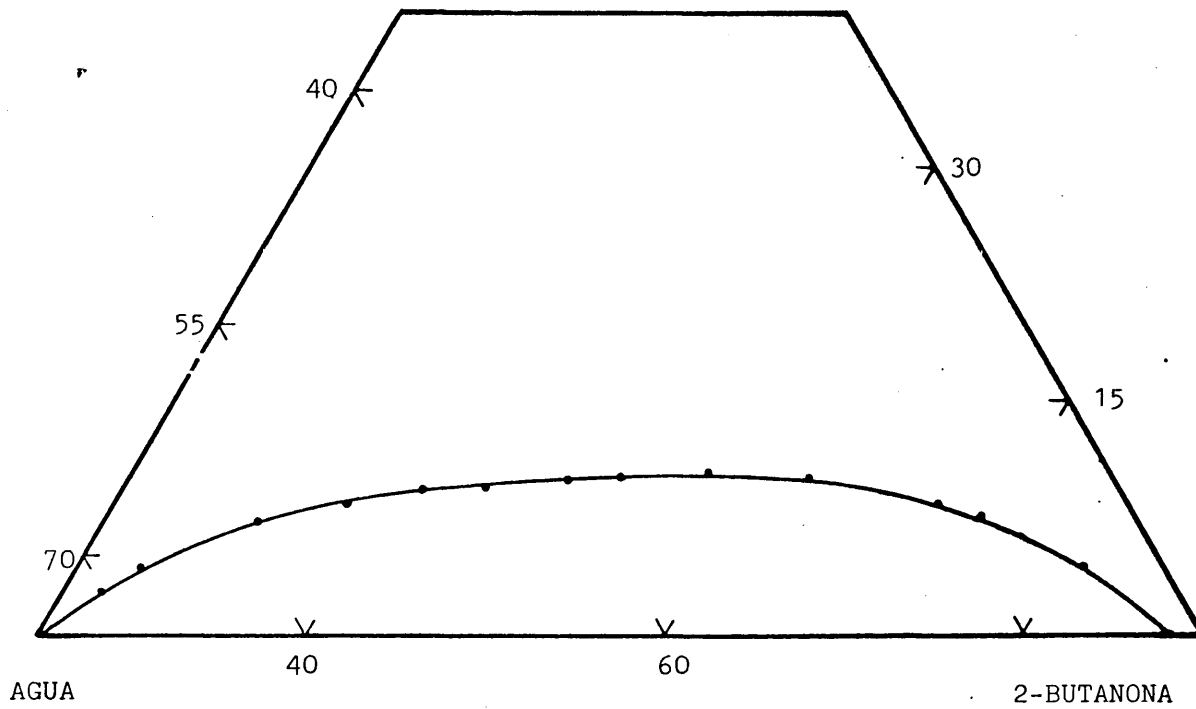


Figura 4.67 Curva de solubilidad del sistema Agua-M₁-2 Butanona

$$M_2 = 0.4$$

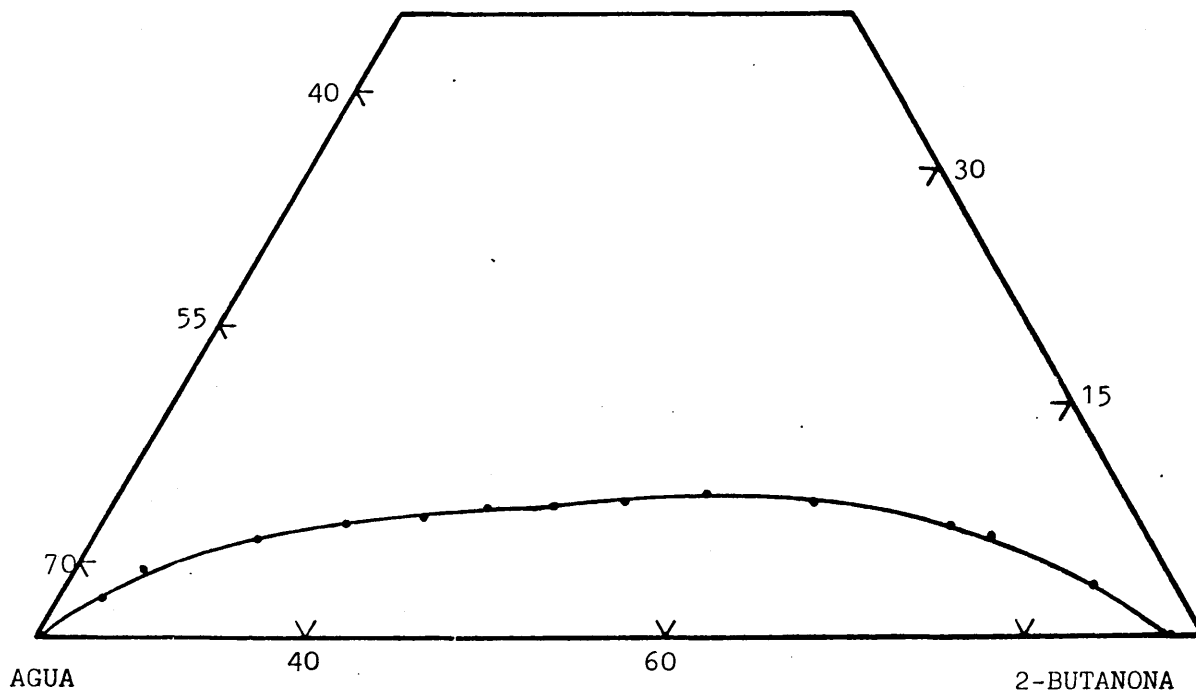


Figura 4.68 Curva de solubilidad del sistema Agua-M₂-2 Butanona

ACETONA + 1-PROPANOL

$$M_3 = 0.6$$

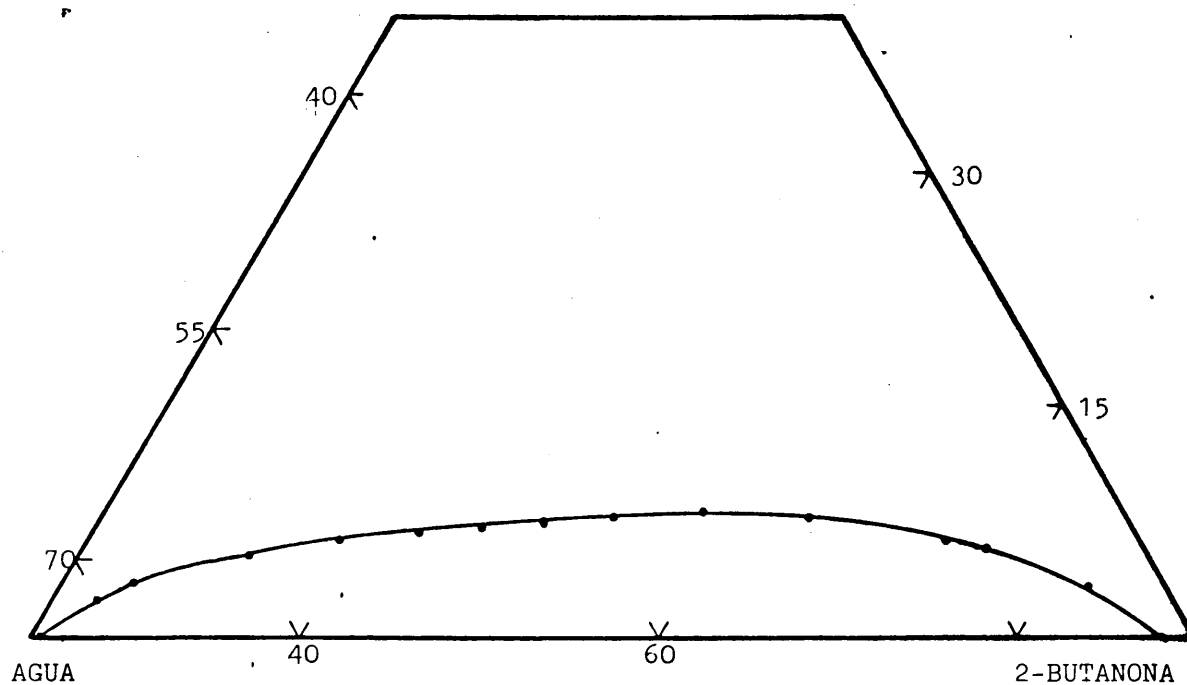


Figura 4.69 Curva de solubilidad del sistema Agua- M_3 -2 Butanona

ACETONA + 1-PROPANOL

$$M_4 = 0.8$$

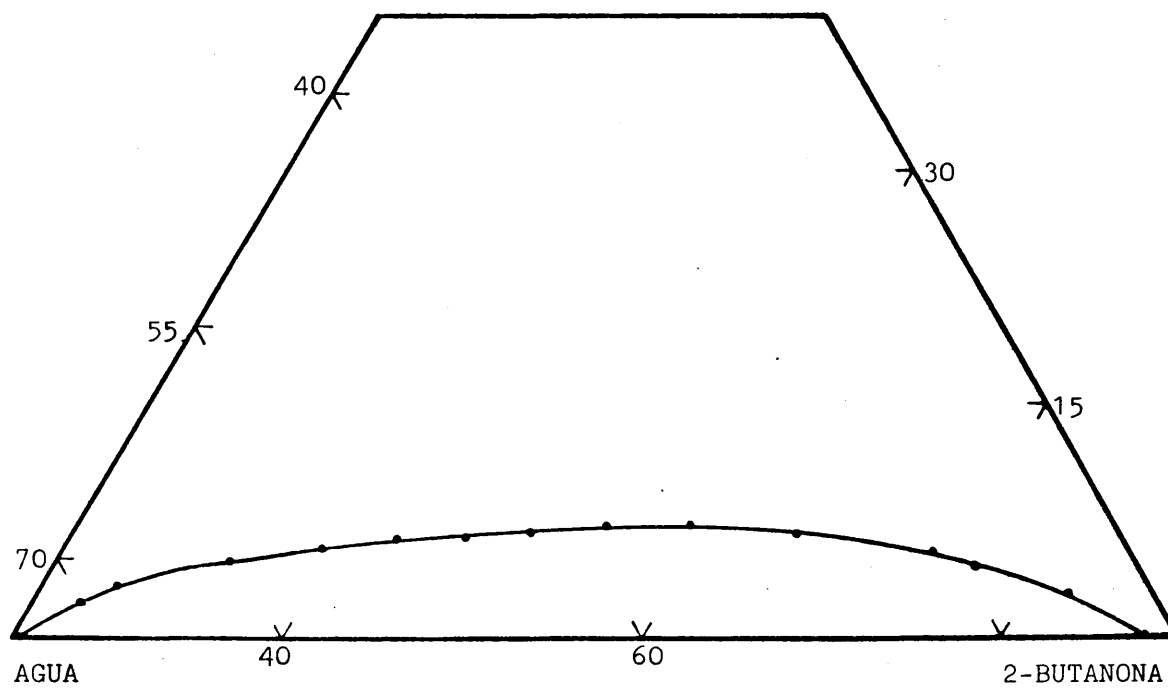


Figura 4.70 Curva de solubilidad del sistema Agua- M_4 -2 Butanona

La curva binodal del sistema ternario Agua-1 Propanol-2 Butanona , se representa en la figura 4.71. Este es el sistema que presenta una zona heterogénea mas reducida de todos los estudiados en este trabajo.

En las figuras 4.72 y 4.73 se han dibujado todas las curvas que definen la superficie de solubilidad del sistema cuaternario Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona. Su construcción se ha realizado de forma similar a la de los sistemas cuaternarios presentados anteriormente. La gráfica de la figura 4.72 presenta una apropiada escala en los ejes coordenados para permitir la exactitud en la interpolación. En la figura 4.73 se ha representado todo el volumen del tetraedro con objeto de visualizar apropiadamente las reducidas dimensiones de la región heterogénea.

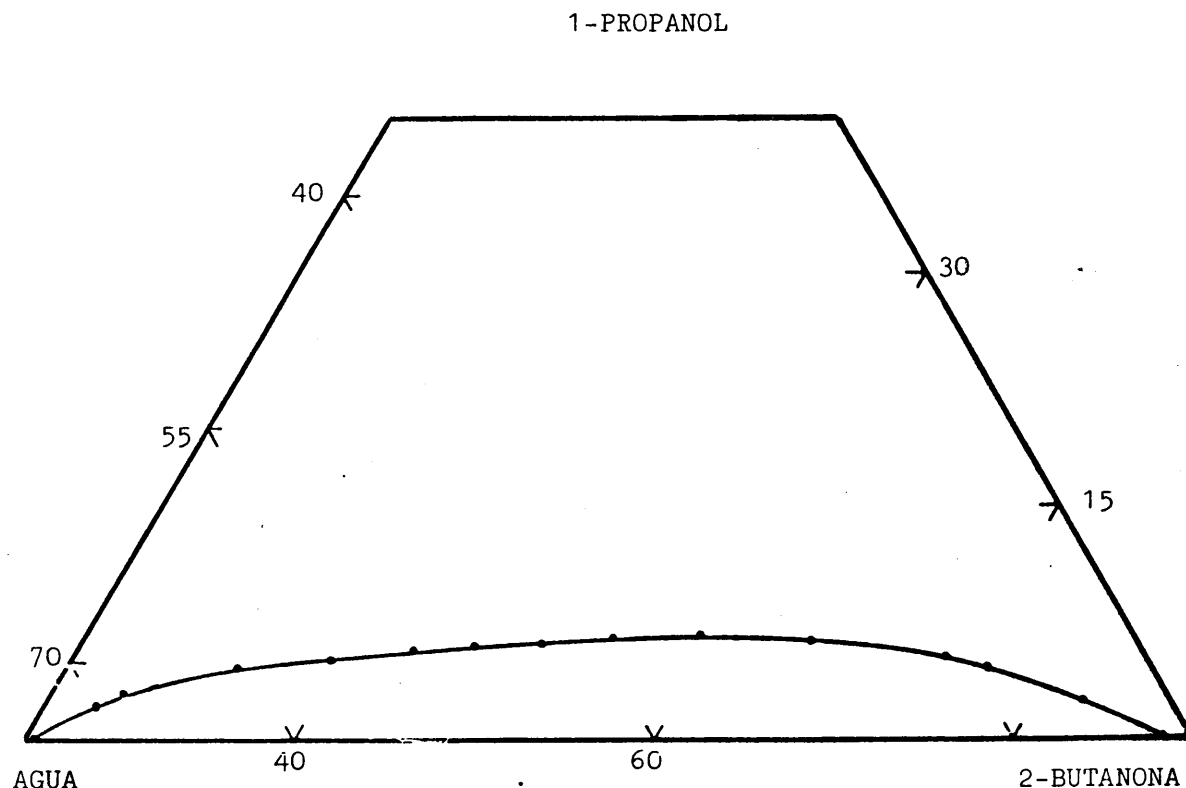


Figura 4.71 Curva de solubilidad del sistema Agua-1 Propanol-2 Butanona

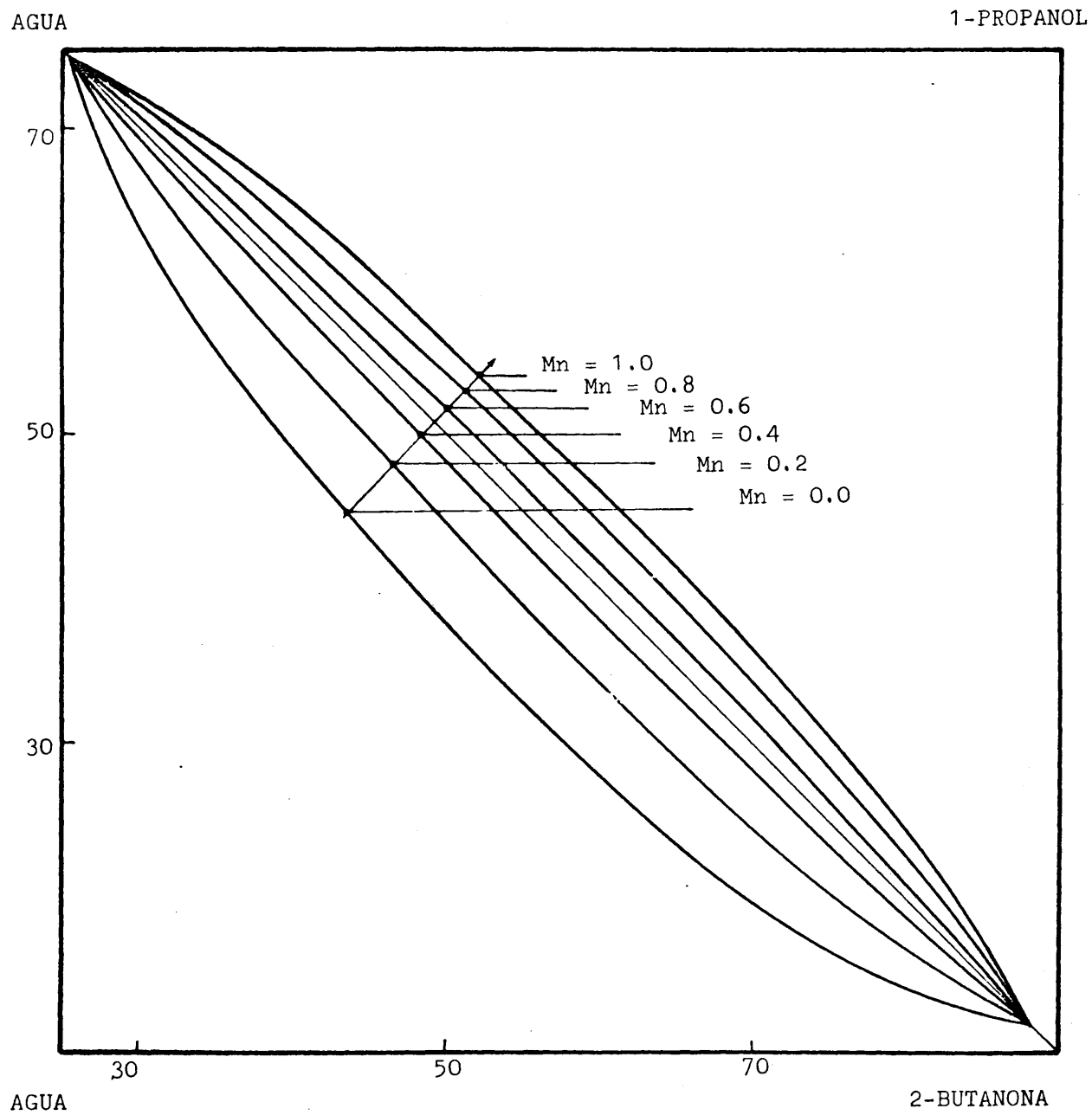


Figura 4.72 Superficie de solubilidad del sistema Agua-Acetona--
-1 Propanol-2Butanona

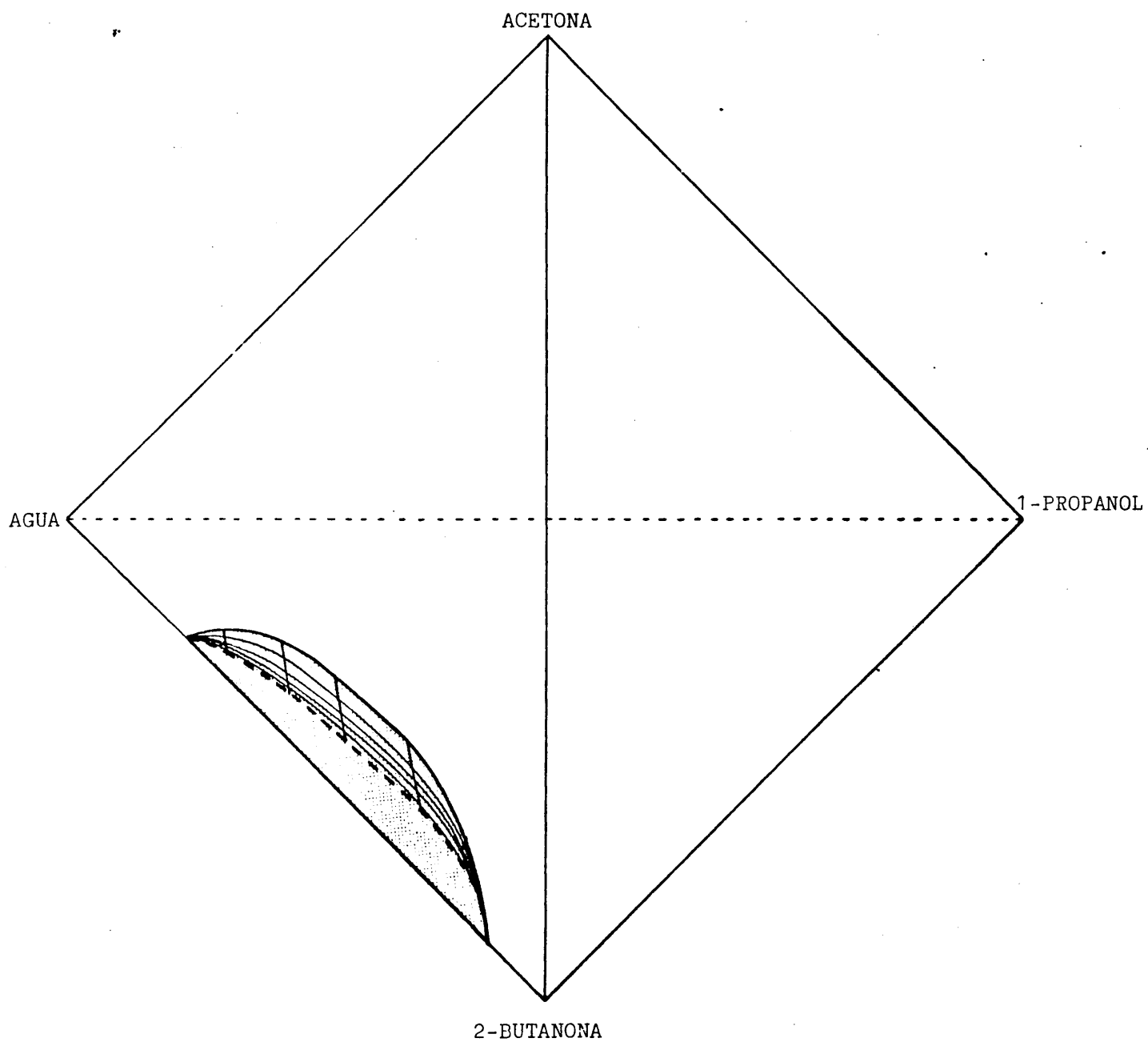


Figura 4.73 Representación de la zona inmiscible del sistema
Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona

RECTAS DE REPARTO

Las rectas de reparto para el sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona, se obtuvieron a partir de las mezclas globales iniciales cuya composición viene definida por los puntos esquematizados en la figura 4.74, donde M_n es la relación (% 1 Propanol)/(% Acetona+% 1 Propanol), X_M es (% Acetona+% 1 Propanol) y, O es el punto medio de la arista Agua-2 Butanona.

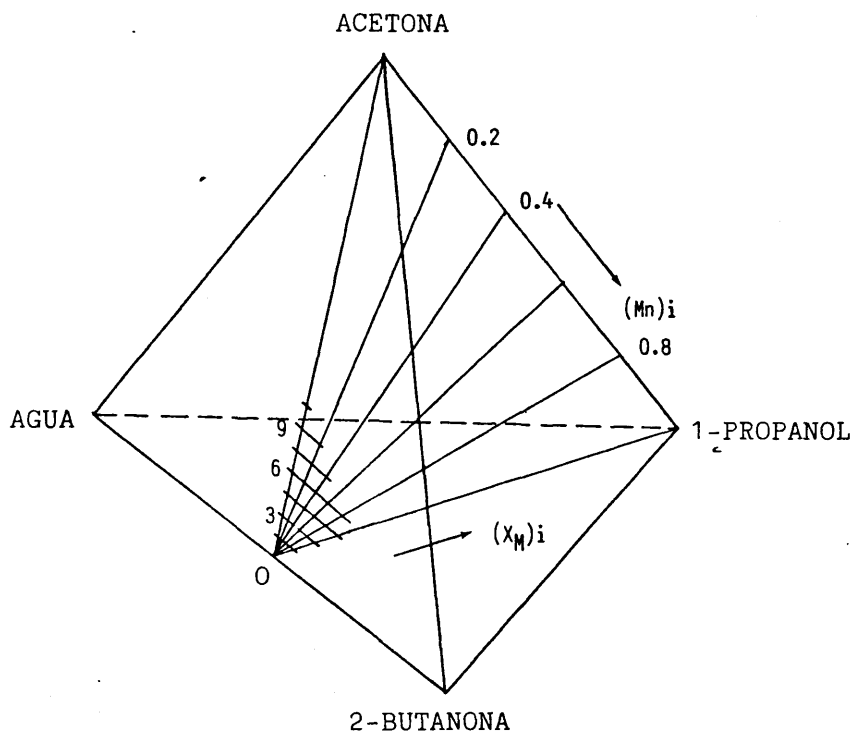


Figura 4.74 . Esquema de los puntos representativos de las mezclas globales iniciales

Los resultados se presentan tabulados en tanto por ciento en peso, dan dose una tabla para cada valor de M_n .

Tabla 4.36 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona.
Mezclas globales iniciales con Mn = 0.0

AGUA - ACETONA - 1 PROPANOL - 2 BUTANONA							Mn = 0.0
(X _M) inicial	FASE ACUOSA			FASE ORGANICA			
	% Agua	% Acetona	% 2 Butanona	% Agua	% Acetona	% 2 Butanona	
1.5	73.1	1.26	25.6	12.9	1.86	85.2	
3.0	71.2	2.58	26.2	13.5	3.65	82.9	
4.5	68.8	3.88	27.3	14.7	5.46	79.8	
6.0	66.3	5.18	28.5	16.0	7.30	76.7	
7.5	62.7	6.75	30.6	17.8	8.80	73.4	
9.0	58.9	8.31	32.8	20.1	10.3	69.6	
10.5	53.9	9.87	36.2	24.7	11.9	63.4	

Tabla 4.37 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona.

Mezclas globales iniciales con Mn = 0.2

AGUA - ACETONA - 1 PROPANOL - 2 BUTANONA										Mn = 0.2
(X _M) _{inicial}	FASE ACUOSA				FASE ORGANICA					
	% Agua	% Acetona	%1 Propanol	%2 Butanona	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	%2 Butanona		
1.5	72.9	1.01	0.26	25.8	13.2	1.50	0.36	85.0		
3.0	71.1	2.02	0.44	26.4	14.4	3.00	0.84	81.8		
4.5	68.4	3.04	0.70	27.9	16.3	4.50	1.21	78.0		
6.0	65.1	4.17	0.98	29.8	18.8	5.77	1.55	73.9		
7.5	60.6	5.40	1.33	32.7	23.3	6.98	1.77	68.0		
9.0	51.2	6.96	1.70	40.1	28.8	7.91	2.05	61.1		

Tabla 4.38 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona.
Mezclas globales iniciales con Mn = 0.4

AGUA - ACETONA - 1 PROPANOL - 2 BUTANONA										Mn = 0.4
(X _M) _{inicial}	FASE ACUOSA				FASE ORGANICA					
	% Agua	% Acetona	%1 Propanol	% 2 Butanona	% Agua	% Acetona	%1 Propanol	%2 Butanona		
1.5	72.6	0.76	0.51	26.1	13.7	1.11	0.76	84.4		
3.0	70.5	1.51	0.89	27.1	15.5	2.21	1.63	80.7		
4.5	67.7	2.30	1.36	28.6	17.8	3.30	2.43	76.5		
6.0	64.4	3.11	1.94	30.6	21.9	4.33	3.07	70.7		
7.5	58.2	4.15	2.60	35.1	28.0	5.05	3.62	63.3		

Tabla 4.39 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona.
Mezclas globales iniciales con Mn = 0.6

AGUA - ACETONA - 1 PROPANOL - 2 BUTANONA										Mn = 0.6
(X _M) _{inicial}	FASE ACUOSA				FASE ORGANICA					
	% Agua	% Acetona	%1 Propanol	%2 Butanona	% Agua	% Acetona	%1 Propanol	%2 Butanona		
1.5	72.3	0.52	0.69	26.5	14.2	0.72	1.28	83.8		
3.0	69.8	1.01	1.38	27.8	16.5	1.48	2.47	79.6		
4.5	67.0	1.54	2.16	29.3	20.2	2.17	3.48	74.2		
6.0	61.8	2.13	3.08	33.0	26.0	2.79	4.34	66.9		

Tabla 4.40 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona.

Mezclas globales iniciales con Mn = 0.8

AGUA - ACETONA - 1 PROPANOL - 2 BUTANONA										Mn = 0.8
(X _M) _{inicial}	FASE ACUOSA				FASE ORGANICA					
	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 2 Butanona	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 2 Butanona		
1.5	72.1	0.27	0.91	26.7	14.5	0.35	1.64	83.5		
3.0	69.4	0.53	1.86	28.2	17.4	0.69	3.22	78.7		
4.5	65.5	0.80	2.99	30.7	22.3	1.05	4.52	72.2		
6.0	58.0	1.08	4.08	36.8	32.6	1.37	5.75	60.3		

Tabla 4.41 Rectas de reparto a 25 °C del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona.
Mezclas globales iniciales con Mn = 1.0

AGUA - ACETONA - 1 PROPANOL - 2 BUTANONA							Mn = 1.0
(X) _{M inicial}	FASE ACUOSA			FASE ORGANICA			
	% Agua	%1 Propanol	%2 Butanona	% Agua	% 1 Propanol	% 2 Butanona	
1.5	71.8	1.13	27.1	15.0	2.05	83.0	
3.0	68.8	2.40	28.8	18.1	3.87	78.0	
4.5	64.0	3.58	32.4	25.0	5.77	6.92	

En la figura 4.75 se representan las rectas de reparto del sistema ternario Agua-Acetona-2 Butanona. A partir de los datos de la tabla 4.36 se construye la curva de distribución de la acetona en este sistema, que se representa en la figura 4.76. En la misma figura se han situado los puntos obtenidos a partir de los datos aportados por Othmer y col. (1952). Se puede observar alguna discrepancia entre los datos de este trabajo y los de Othmer y col.

Las series de rectas de reparto obtenidas a partir de cada línea operativa cuaternaria, del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona, se representan proyectadas sobre los distintos planos seccionales cuaternarios, en las figuras 4.77 a 4.80. Hay que destacar que, como en los otros sistemas estudiados, las composiciones de las fases en equilibrio tienen unos valores de Mn distintos a los que sirvieron para preparar las mezclas globales iniciales correspondientes.

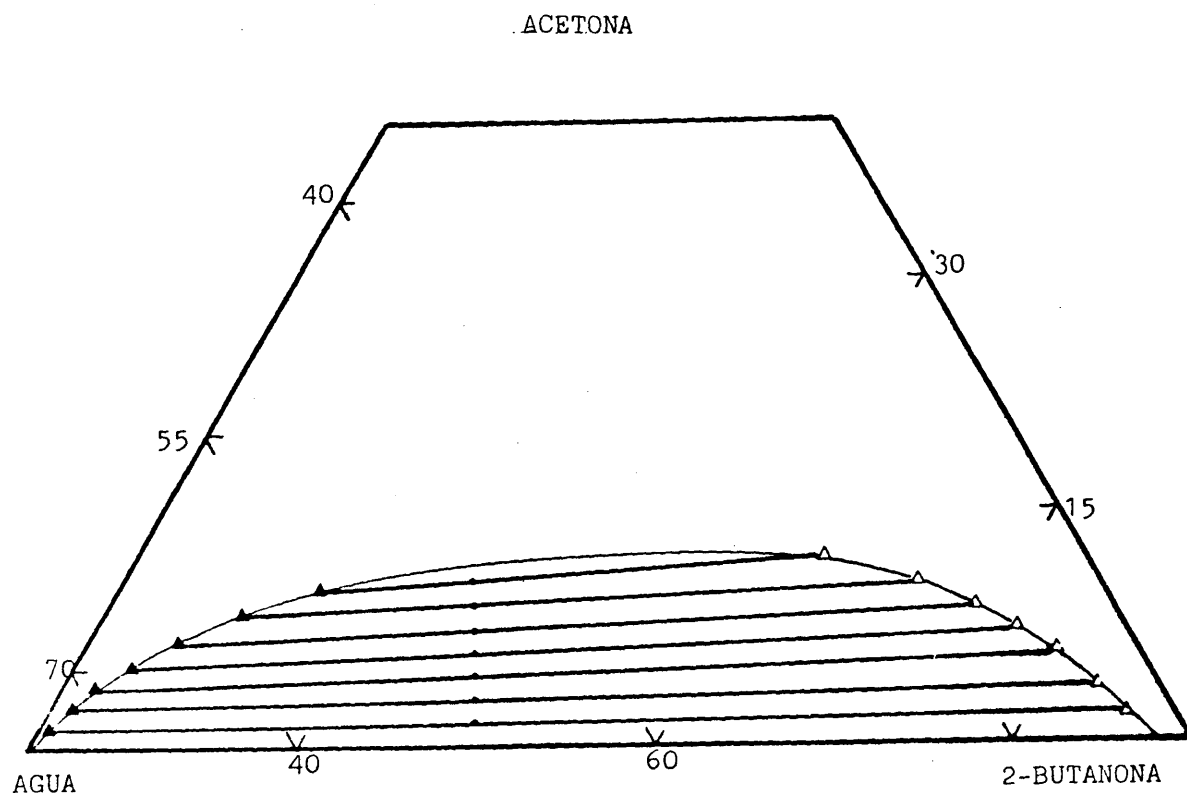


Figura 4.75 Rectas de reparto del sistema Agua-Acetona-2 Butanona

En todas las rectas de reparto cuaternarias se verifica que el valor de Mn de la fase acuosa es menor que el de la mezcla global inicial correspondiente, mientras que el de la fase orgánica es mayor. Consecuentemente, los extremos de las rectas de reparto no están situados en los planos seccionales de proyección.

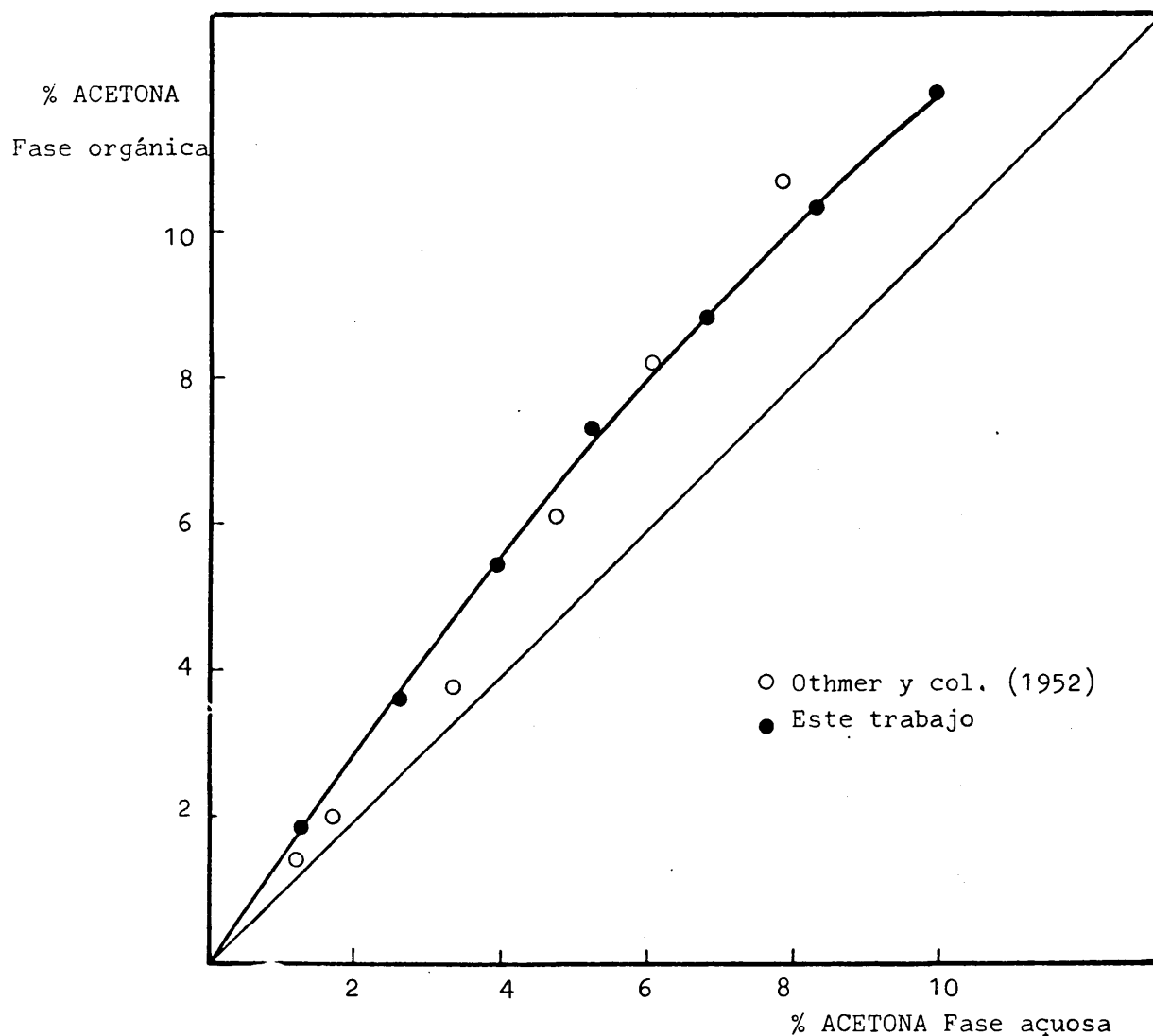


Figura 4.76 Curva de distribución del sistema Agua-Acetona-2 Butanona

$$M_1 = 0.2$$

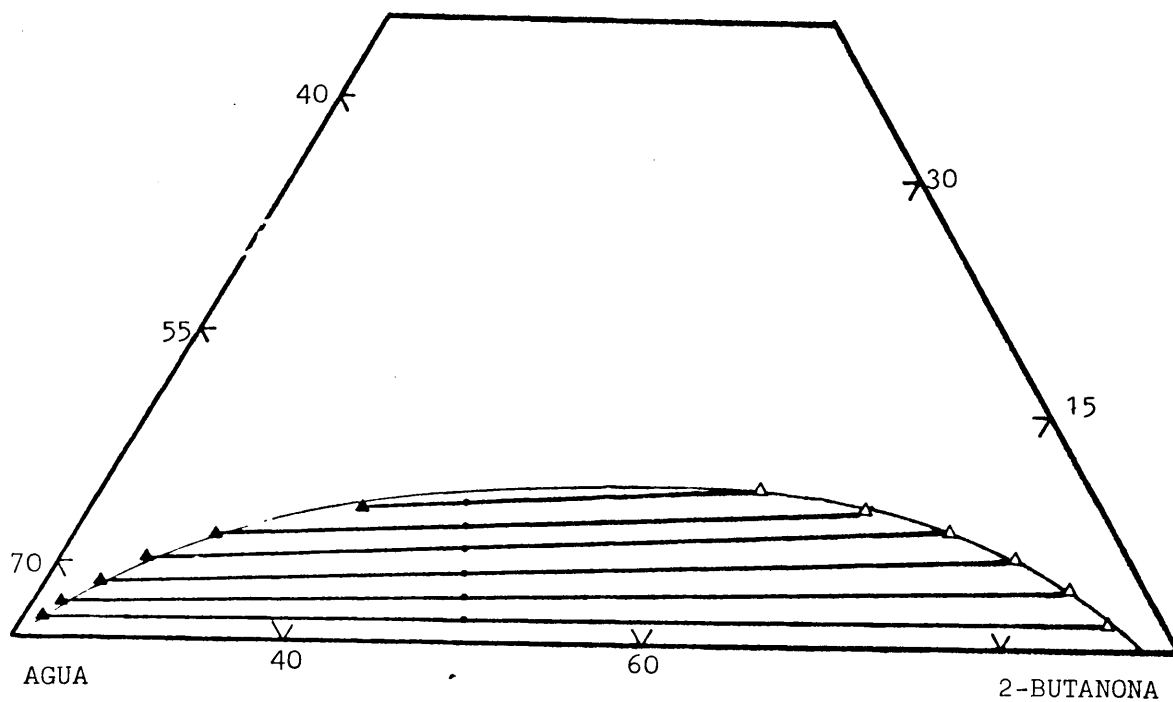


Figura 4.77 Rectas de reparto correspondientes a $(M_n)_i = 0.2$

ACETONA + 1-PROPANOL

$$M_2 = 0.4$$

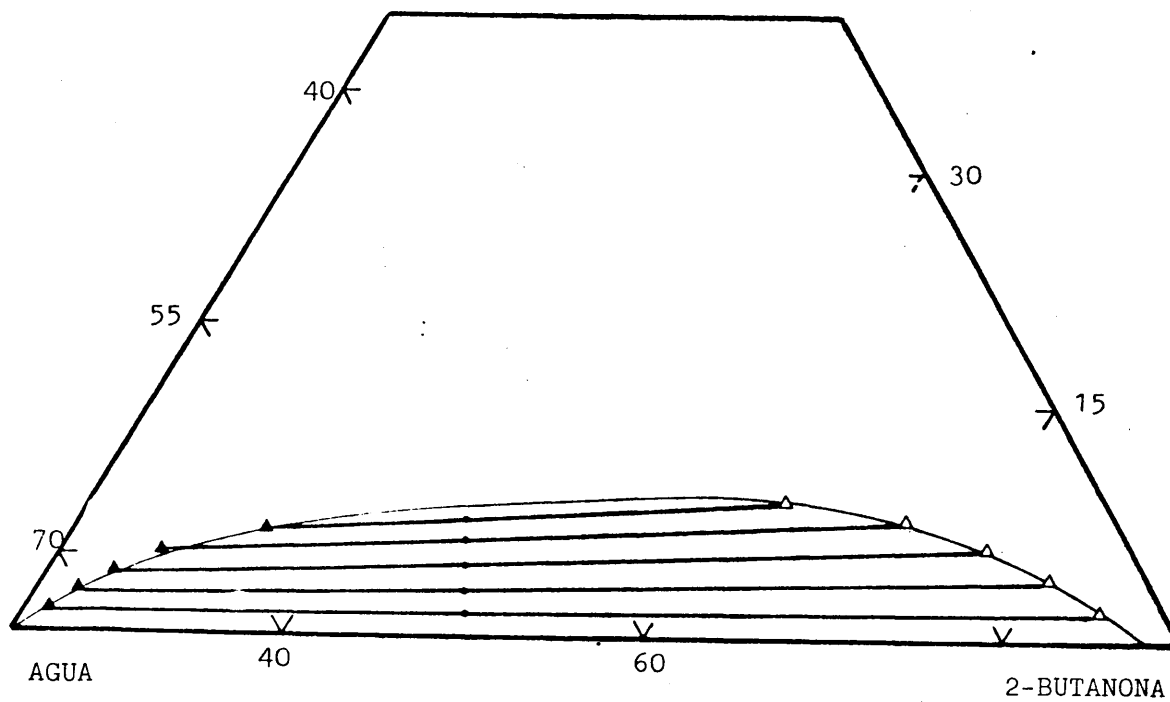


Figura 4.78 Rectas de reparto correspondientes a $(M_n)_i = 0.4$

ACETONA + 1-PROPANOL

$$M_3 = 0.6$$

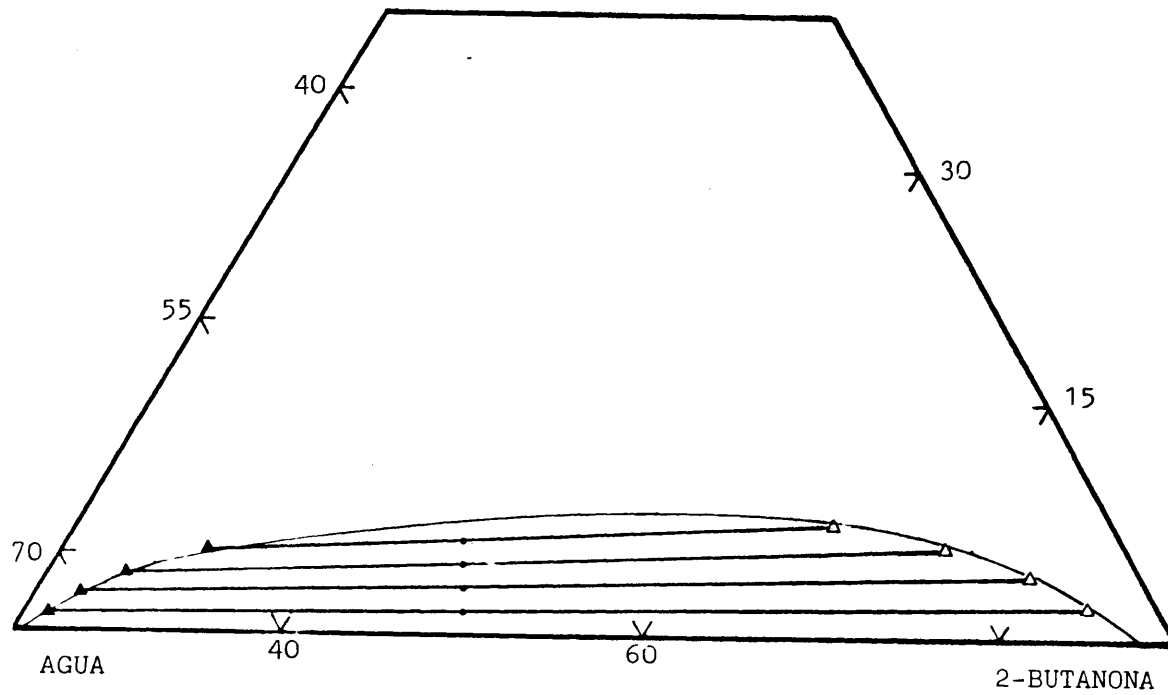


Figura 4.79 Rectas de reparto correspondientes a $(M_n)_i = 0.6$

ACETONA + 1-PROPANOL

$$M_4 = 0.8$$

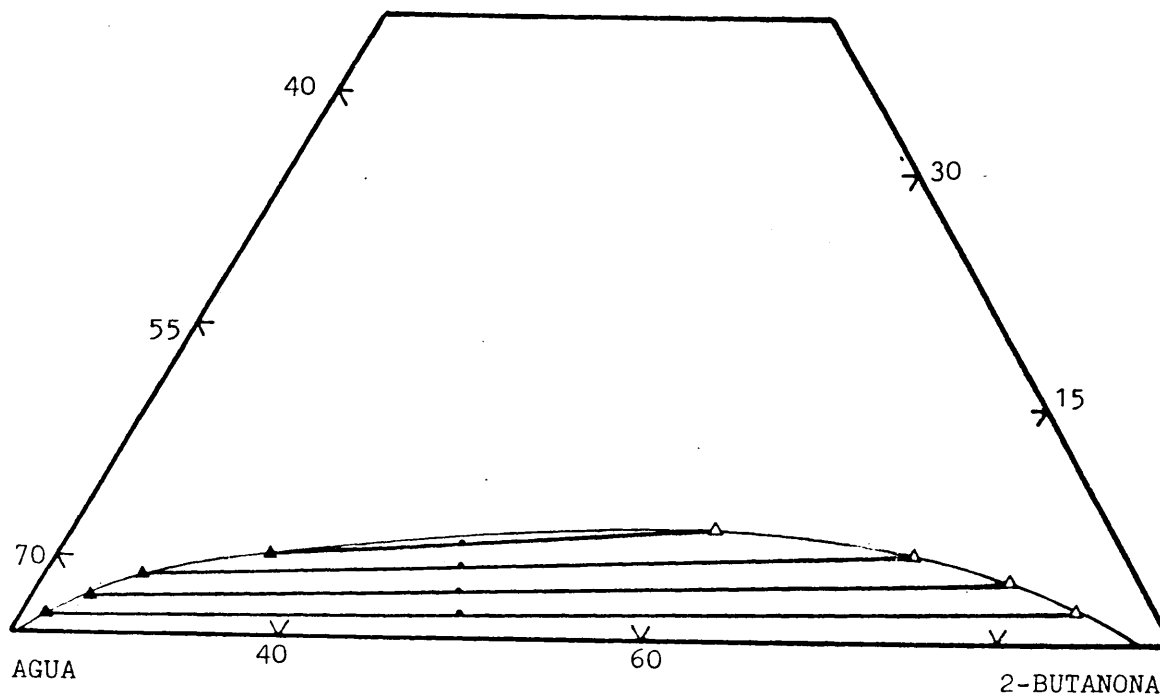


Figura 4.80 Rectas de reparto correspondientes a $(M_n)_i = 0.8$

En la figura 4.81 se representan las rectas de reparto del sistema ternario Agua-1 Propanol-2 Butanona. Debido a la reducida zona heterogénea que tiene este sistema, sólo se han determinado tres rectas de reparto. Con la sistemática de elección de mezclas globales iniciales que se ha aplicado al sistema cuaternario Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona, la mezcla global inicial siguiente a la que da la recta de reparto mas alta de la figura 4.81, se encuentra en la zona homogénea.

Las correlaciones de Hand (1930) Othmer-Tobías (1942), unicamente se han aplicado en este caso al sistema ternario Agua-Acetona-Cloroformo, pues las pocas rectas de reparto del otro sistema ternario, darían resultados poco significativos. Los valores obtenidos para la ordenada en el origen, pendiente y coe-

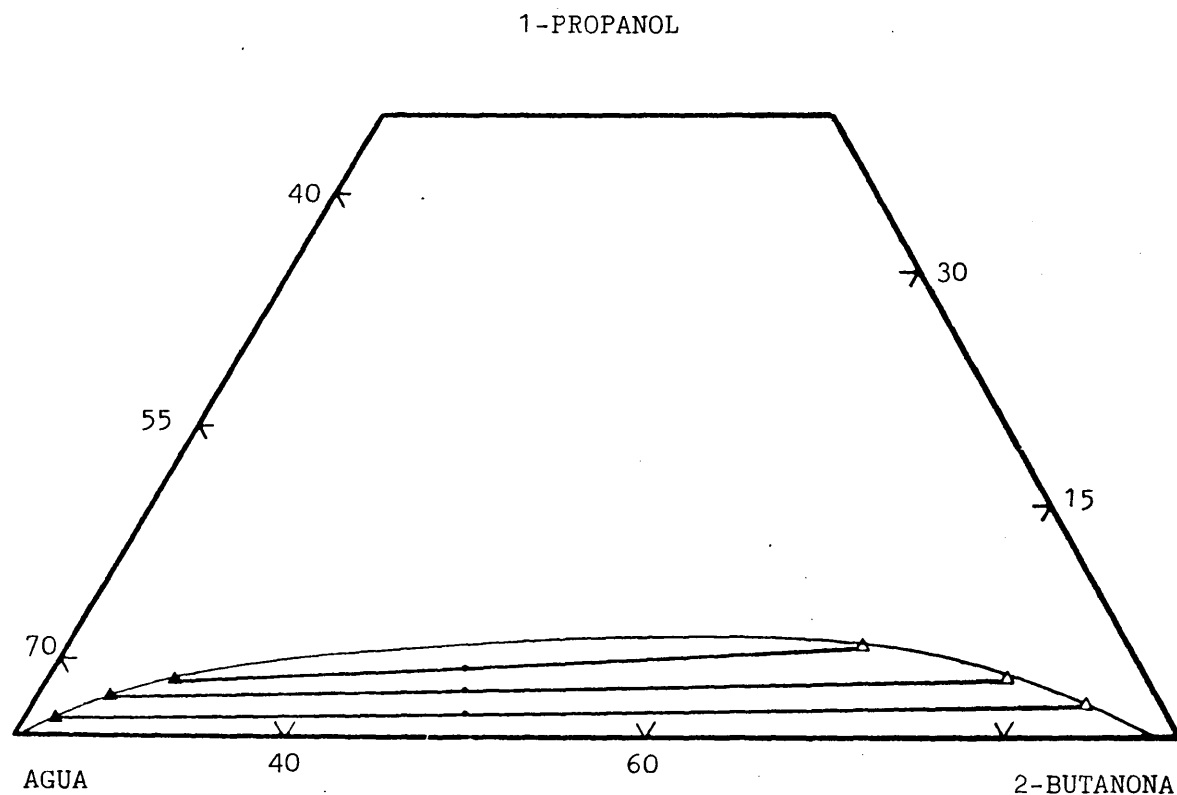


Figura 4.81 Rectas de reparto del sistema Agua-1 Propanol-2 Butanona

ficiente de correlación son:

$$n_H = -0.042$$

$$n_{OT} = -0.134$$

$$m_H = -0.134$$

$$m_{OT} = 1.383$$

Coeficiente de correlación lineal 0.998 y 0.994 respectivamente.

En las figuras siguientes se hacen, como en los casos anteriores, - distintas representaciones de las composiciones en equilibrio del sistema cuaternario Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona.

En las figuras 4.82 y 4.83 se dibujan las ocho gráficas, una por compuesto y fase, que resultan de representar las composiciones en equilibrio por el método similar al de Chang y Moulton (1953)

En las figuras 4.84 y 4.85 se representan dos gráficas para cada fase que permiten la apropiada interpolación de los datos de equilibrio.

Finalmente, en la figura 4.86, se utiliza la proyección del tetraedro sobre las aristas Agua-2 Butanona y Acetona-1 Propanol, para representar, cuantitativamente y en una única figura, las relaciones de equilibrio entre fases.

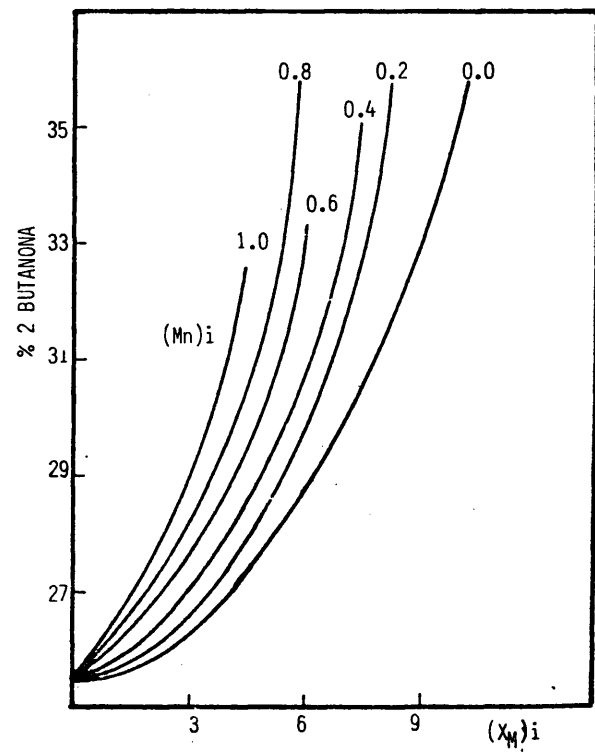
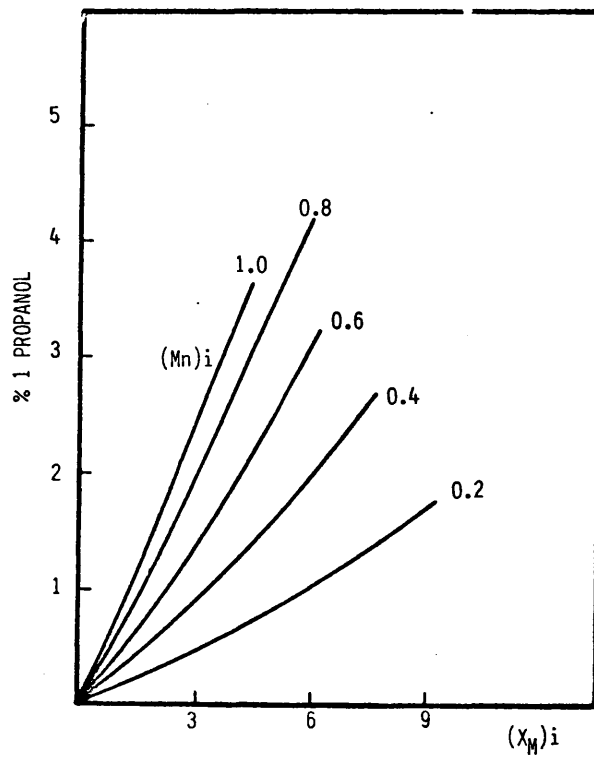
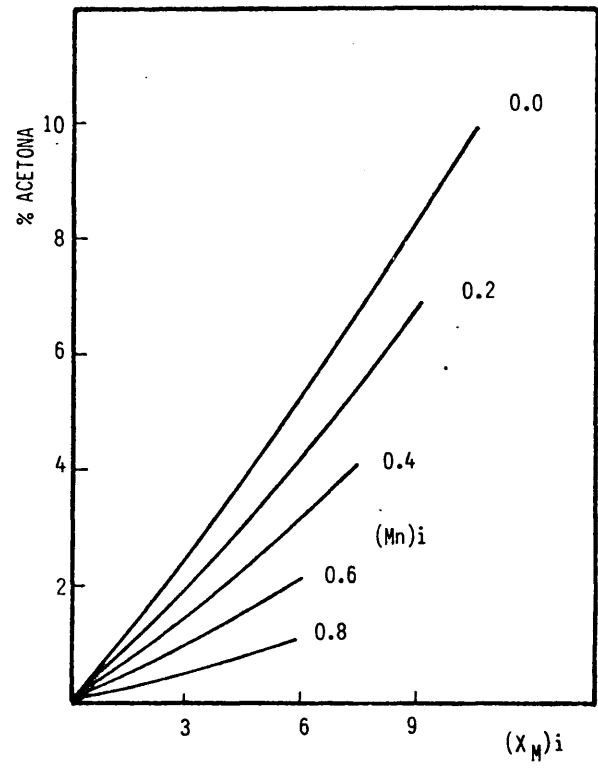
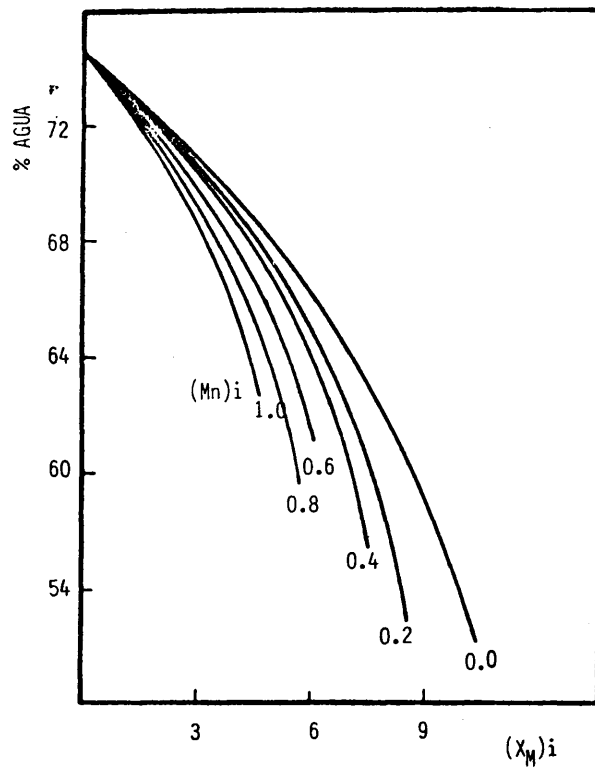


Figura 4.82 Sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona. Distribución en fase acuosa

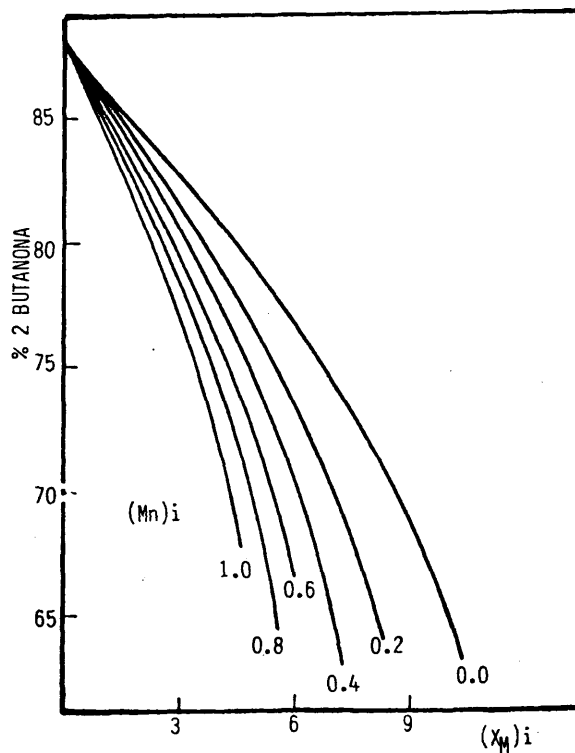
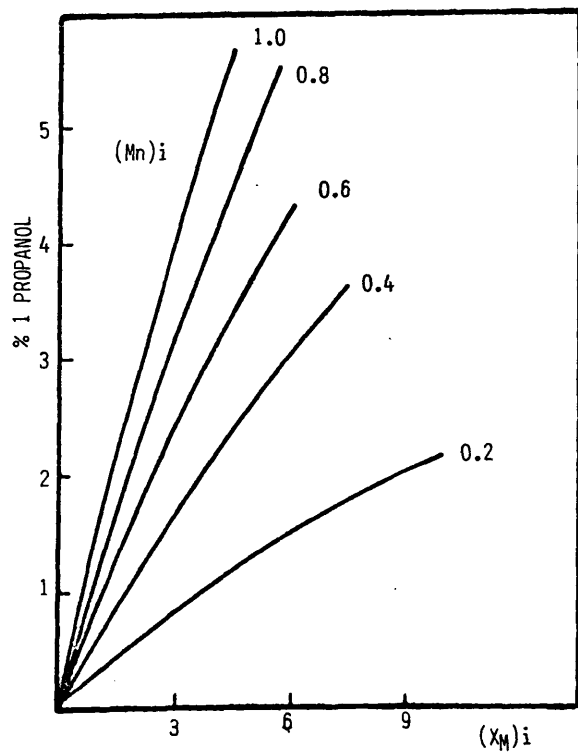
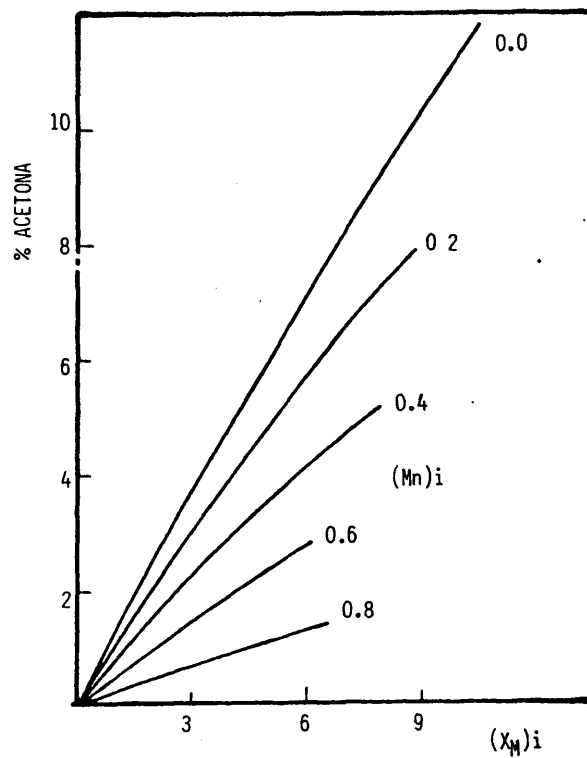
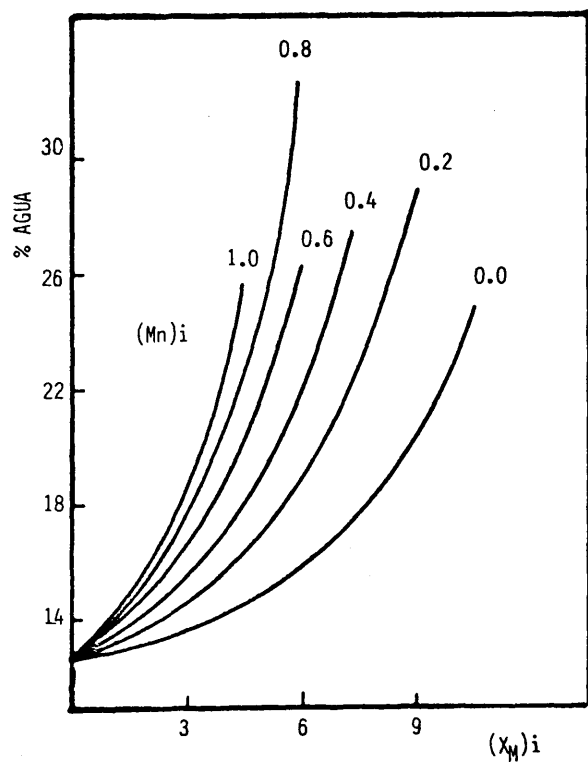


Figura 4.83 Sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2Butanona. Distribución fase orgánica

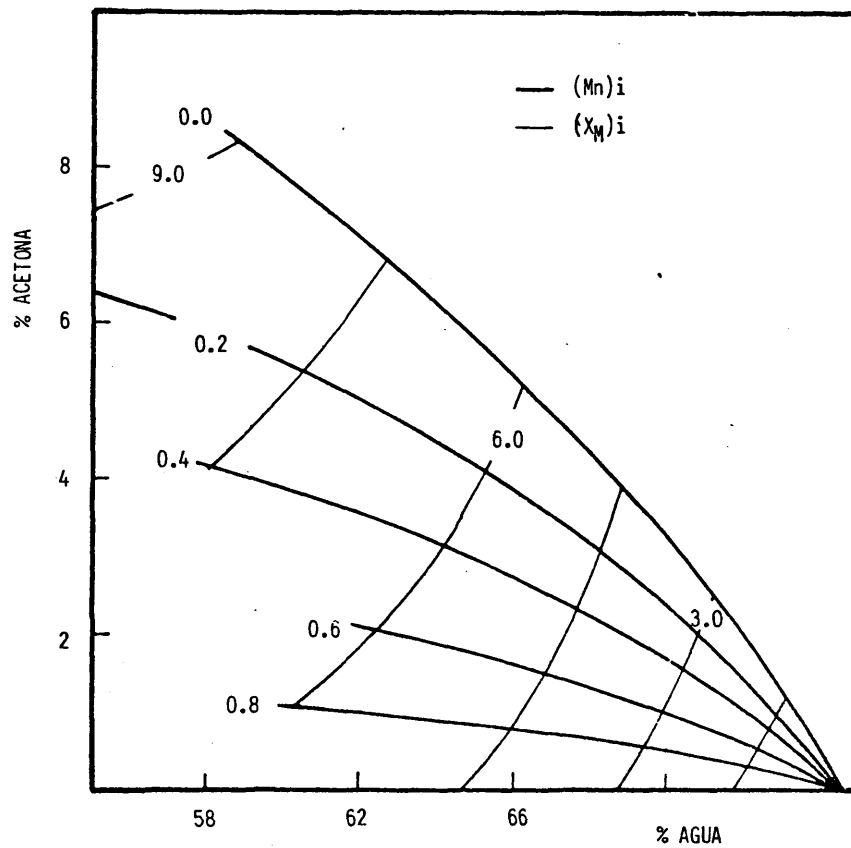
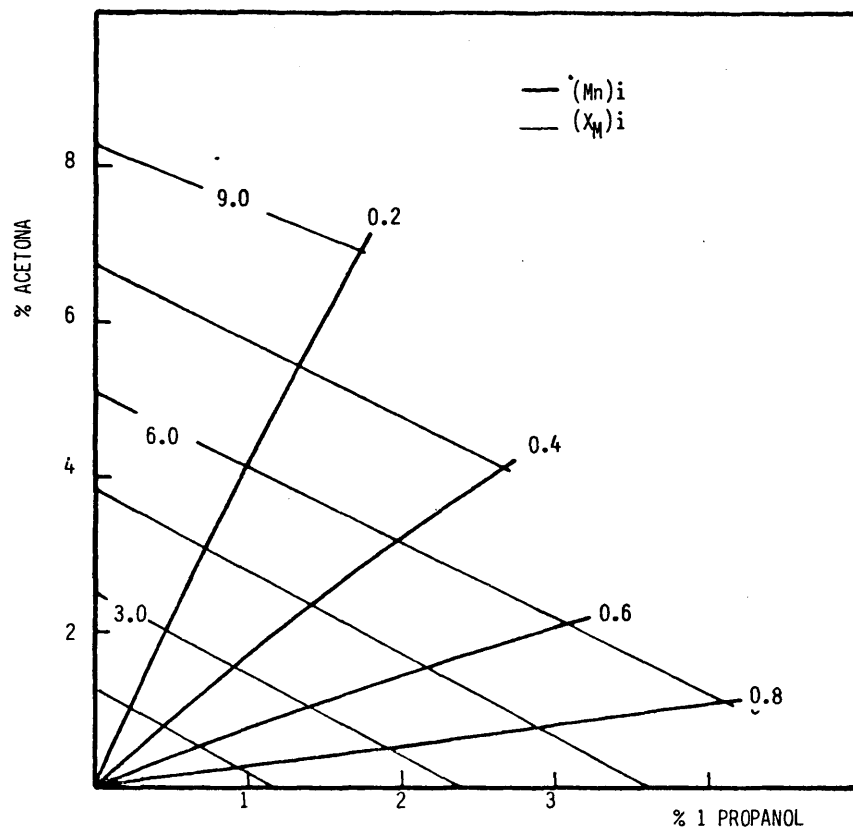


Figura 4.84 Sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona. Relaciones de equilibrio en fase acuosa con parámetros iniciales

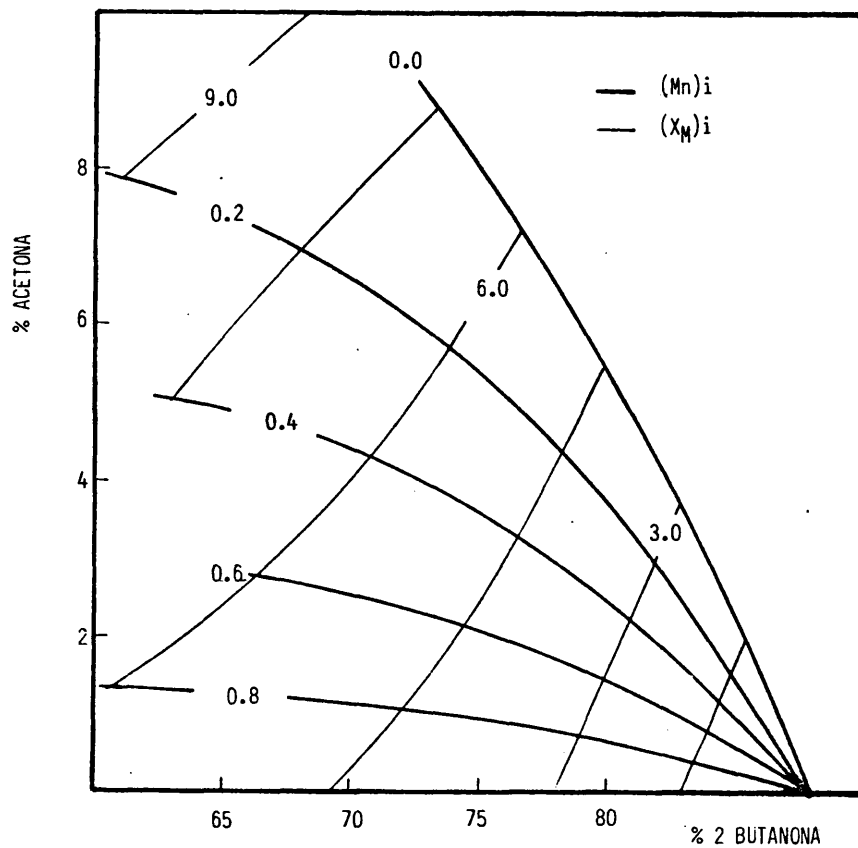
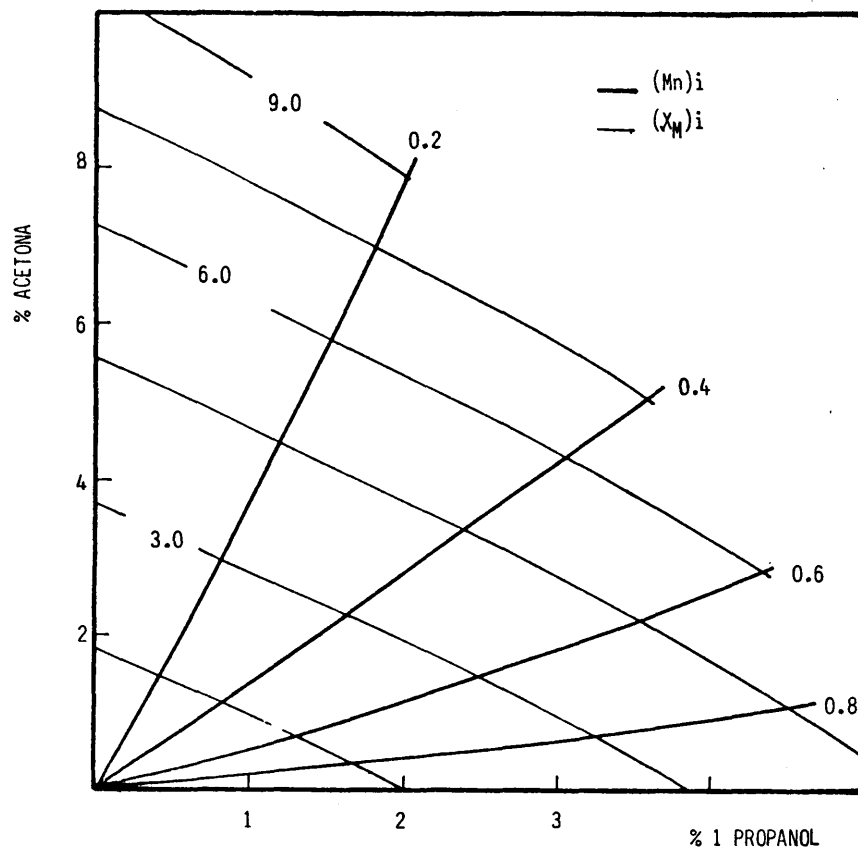


Figura 4.85 Sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona. Relaciones de equilibrio en fase orgánica con parámetros iniciales

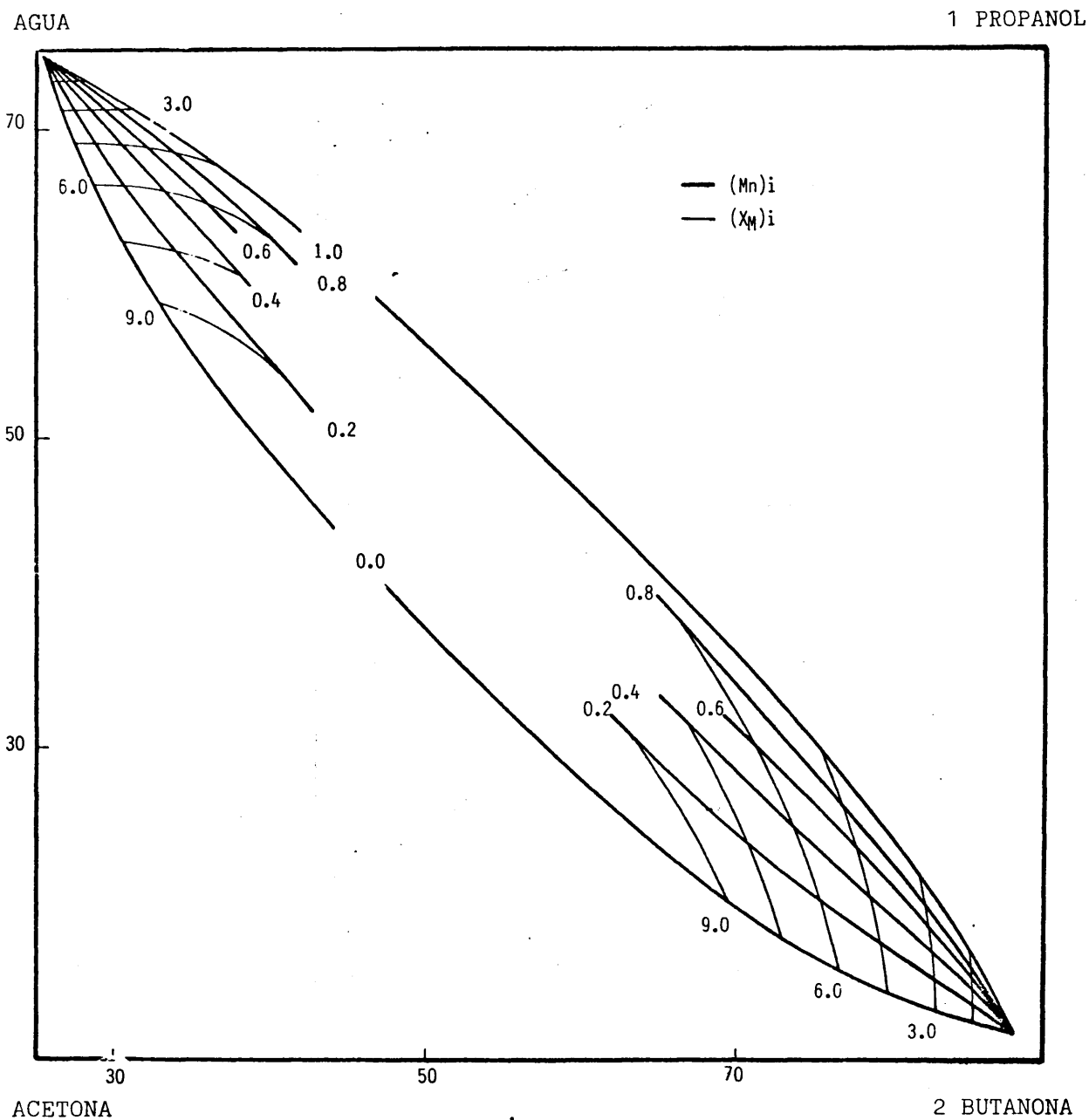


Figura. 4.86 Representación completa de las relaciones de equilibrio entre fases del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona

4.2 VERIFICACION DE LOS METODOS EMPIRICOS DE PREDIC- CION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO EN SISTEMAS - CUATERNARIOS

Tal como se expuso en el apartado 2.4.1 se han propuesto dos tipos de métodos empíricos de predicción del equilibrio líquido-líquido cuaternario, unos métodos que utilizan correlaciones algebraicas de datos ternarios y, otros que usan correlaciones geométricas.

Los métodos basados en correlaciones algebraicas, Prince (1954) y Henty (1964), no sirven para predecir los datos de equilibrio cuaternarios a partir de datos ternarios exclusivamente, ya que, para definir completamente la composición de las fases conjugadas, precisan de la obtención experimental de la superficie de solubilidad y de algunas rectas de reparto cuaternarias. Por lo tanto, estos métodos se reducen a una modificación de algunas correlaciones lineales que son a aplicables a sistemas ternarios, las cuales se adaptan para establecer relaciones parciales entre los compuestos de los sistemas cuaternarios.

Los métodos basados en correlaciones geométricas, Brancker y col. (1940) y Chang y Moulton (1953), ofrecen, en principio, mejores posibilidades, ya que permiten obtener la superficie de solubilidad cuaternaria a partir de las curvas binodales ternarias y, además, con el método de Brancker y col. se pueden obtener también las rectas de reparto cuaternarias a partir de las ternarias.

Dado el enorme interés que representa el poder predecir datos de equilibrio de sistemas cuaternarios, basandose exclusivamente en datos de equilibrio de sistemas ternarios, a continuación se hace un estudio crítico para definir con que generalidad se pueden aplicar los métodos geométricos.

4.2.1 METODO DE CHANG Y MOULTON

Basandose en el estudio experimental del sistema Agua-Etanol-Isovaleriato de Etilo-Benceno, Chang y Moulton (1953), propusieron que la superficie de saturación se puede considerar formada por rectas que se apoyen en las curvas binodales ternarias y que pertenezcan a planos trazados desde el vértice Etanol hasta los puntos M y N, figura 4.87(a), para los que se verifica que las razones $\% \text{ Agua} / \% \text{ Benceno}$ y $\% \text{ Isovaleriato de Etilo} / \% \text{ Benceno}$ se mantienen constantes (ver apartado 2.4.1.4. de la Introducción). Esta correlación geométrica la comprobaron sus autores en otros tres sistemas cuaternarios del mismo tipo: Agua-Tolueno-Isovaleriato de Etilo-Etanol, Agua-Benceno-Tolueno-Etanol y, Agua-Benceno-Tolueno-Ac. Acético; para estos tres sistemas solo se determinaron algunos puntos de la superficie de solubilidad.

Los cuatro sistemas estudiados por Chang y Moulton tienen una característica común y es que están constituidos por dos pares de compuestos casi completamente inmiscibles (en la figura 4.87 (a), los pares Agua-Benceno e Isovaleriato de Etilo-Benceno). Como consecuencia el sistema ternario de Tipo II que se

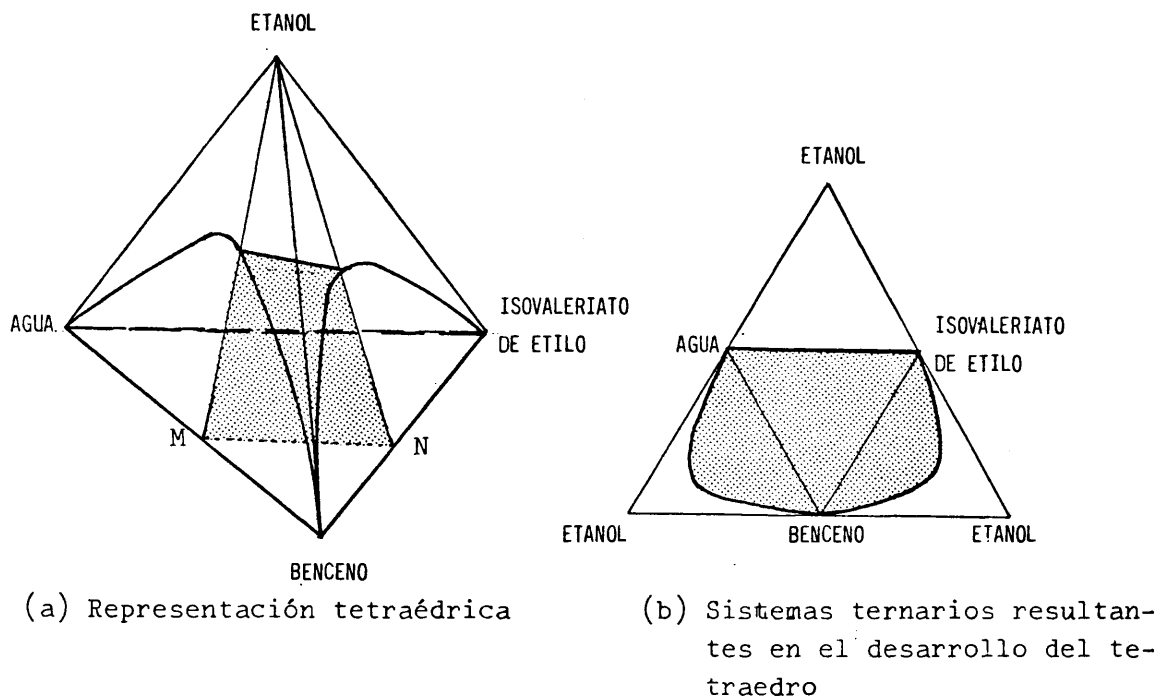


Figura 4.87 Sistema Agua-Etanol-Isovaleriato de Etilo-Benceno

forma, Agua-Isovalerato de Etilo-Benceno, presenta muy poca zona de solubilidad y, las curvas binodales son practicamente rectas como se aprecia en la fig. 4.87(b)

En el apéndice 1.1 se presenta una revisión bibliográfica de sistemas cuaternarios que forman dos fases líquidas. Algunos de estos sistemas contienen dos pares de compuestos parcialmente miscibles. En base a estos datos bibliográficos se puede estudiar si la regla dada por Chang y Moulton es de aplicación general a los sistemas cuaternarios del mismo tipo.

Prince (1954) en su estudio del sistema Benceno-Tetracloruro de Carbono-Ac. Acético-Agua, encuentra pequeños aunque sistemáticos errores entre los datos experimentales y los calculados.

Henty (1964) observa que la predicción solo se puede aplicar en una de las dos fases del sistema Benceno-Furfural-Isooctano-Ciclohexano.

Galán (1979) observa una gran discrepancia respecto de la predicción geométrica para los datos de equilibrio experimentales del sistema Ac. Fosfórico-Agua-2 Butanona-1 Butanol, y sugiere que no se puede esperar que la superficie de saturación cuaternaria se pueda predecir por interpolación lineal a partir unicamente de los dos sistemas ternarios del Tipo I, en los casos que las líneas binodales del correspondiente ternario del tipo II presenten una marcada curvatura. En la figura 4.88 se presenta esquemáticamente el sistema cuaternario desarrollado.

En los sistemas Isobutanol-Tetracloroetano-Acetona-Agua, estudiado por Fritzsche y Sotokton (1946), y Ac. Acético-Agua-Ciclohexano-2 Butanona, analizado por Reus (1978), la superficie de solubilidad cuaternaria se ha encontrado determinando planos seccionales comprendidos entre las dos caras ternarias del Ti

po I. Si se cumpliera la predicción geométrica, las curvas resultantes de la intersección de los planos seccionales con la superficie de separación de fases, deberían tener una forma similar a las curvas binodales de las caras ternarias del Tipo I, y, deberían tener unos perfiles proporcionalmente espaciados, condiciones que del simple análisis de las representaciones correspondientes, se deduce que no se cumplen, sobre todo para el segundo sistema. En ambos casos una banda del ternario correspondiente del Tipo II presenta una apreciable curvatura.

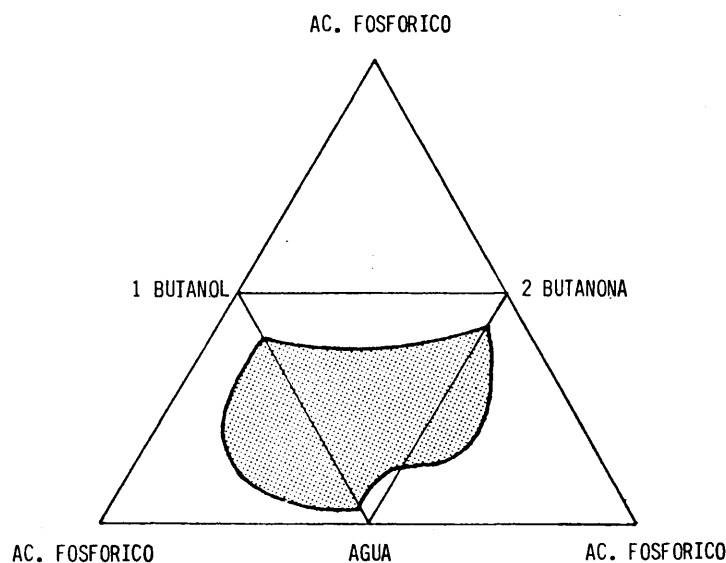


Figura 4.88 Sistemas ternarios constituyentes del sistema Acido Fosfórico-Agua-2 Butanona-1 Butanol, estudiado por Galán (1979)

Consecuentemente, se deduce que la correlación geométrica de Chang y Moulton no se puede generalizar. En los casos que no se cumple, de los dos pares de compuestos parcialmente miscibles, al menos uno de ellos presenta un considerable intervalo de solubilidad mutua; además, se observa que una línea binodal del sistema ternario del Tipo II, incluido en cada sistema cuaternario, presenta una marcada curvatura.

4.2.2 METODO DE BRANCKER, HUNTER Y NASH

Basandose en el estudio experimental del sistema Ac. Acético-Cloroforno-Acetona-Agua, Brancker Hunter y Nash (1940) propusieron que para los sistemas cuaternarios con un par de compuestos parcialmente miscibles, la superficie de solubilidad se puede considerar formada por rectas que se apoyen en las curvas binodales ternarias y pertenezcan a planos perpendiculares a la arista del par inmiscible, y, que las rectas de reparto cuaternarias se encuentran localizadas en la intersección de planos formados por una recta de reparto de cada sistema ternario y el vértice opuesto (apartado 2.4.1.3).

En la revisión bibliográfica realizada, solo se han encontrado tres autores que hagan estudios comparativos entre valores de equilibrio experimentales y calculados.

Pratt y Glover (1946), realizaron la comparación para siete líneas de reparto arbitrarias del sistema Acetona-Acetaldehído-Acetato de Vinilo-Agua, no encontrando buena concordancia entre los valores experimentales y los calculados utilizando el método gráfico de Hunter (1942). Estos resultados fueron cuestionados por Brancker (1950), que, recalculando los valores teóricos por un método gráfico distinto, encontró poca desviación con los valores experimentales.

Solomko y col. (1962) realizaron la comparación para dos rectas de reparto del sistema Agua-Butanol-Etanol-Acetona, calculando las composiciones teóricas por dos métodos distintos, Hunter (1942) y Smith (1944), encontrando por uno de los métodos buena agrupación entre resultados experimentales y calculados, y por el otro no.

Riebling y Conti (1967) realizaron estudios comparativos tanto para la superficie de solubilidad como para las líneas de reparto. Para ello -

analizan de forma cualitativa cuatro puntos de la superficie de solubilidad de cada uno de los sistemas Piridina-Tolueno-Etanol-Agua y., Cloroformo-Acetona-Ac. Fórmico-Agua; encuentran solo buena concordancia para el primero de ellos. Por otra parte determinan cinco rectas de reparto de cada uno de los sistemas, haciendo la comparación con las composiciones teóricas obtenidas por el método de Hunter (1942), encontrando discrepancias entre las teóricas y las observadas.

De lo expuesto se desprende que los estudios realizados para determinar si las correlaciones de Brancker Hunter y Nash son generalizables y con qué grado de exactitud se pueden aplicar, han sido pocos y con reducidos datos experimentales. Para cubrir este objetivo es preciso un análisis sistemático en el que se disponga de datos experimentales completos relativos a varios sistemas cuaternarios. La superficie de solubilidad y rectas de reparto experimentales, deben abarcar todas las zonas de la región heterogénea, pues puede ocurrir que alguna de las correlaciones geométricas se verifique solo parcialmente.

No se ha encontrado ninguna referencia bibliográfica en la que se presenten suficientes datos experimentales en sistemas con un solo par de compuestos parcialmente miscibles, por lo tanto, para realizar este estudio se utilizarán los datos aportados en este trabajo para los sistemas Agua-Acetona-Ac. Acético-Cloroformo, Agua-Acetona-Ac. Propiónico-Cloroformo, Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol y Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona.

4.2.2.1 Predicción de la superficie de saturación

Para verificar si la superficie de solubilidad está formada por rectas que se apoyen en las curvas de solubilidad ternarias y pertenezcan a planos perpendiculares a la arista del par inmiscible, el mejor método es calcular el perfil -

real de la superficie de solubilidad en la intersección de los citados planos con la - región heterogenea, tal como se indica en la figura 4.89, para el sistema A-B-C-D, con el par A-D parcialmente miscible.

La localización del perfil pq se hace a partir de las composiciones de los puntos de intersección del plano S T V con las curvas de solubilidad determinadas experimentalmente. Dichas composiciones se obtienen muy facilmente conociendo la situación del punto S, pues, al tener los datos de solubilidad representados en coordenadas triangulares, basta con levantar una perpendicular al lado A D en el punto S y, encontrar su intersección con la curva de saturación correspondiente.

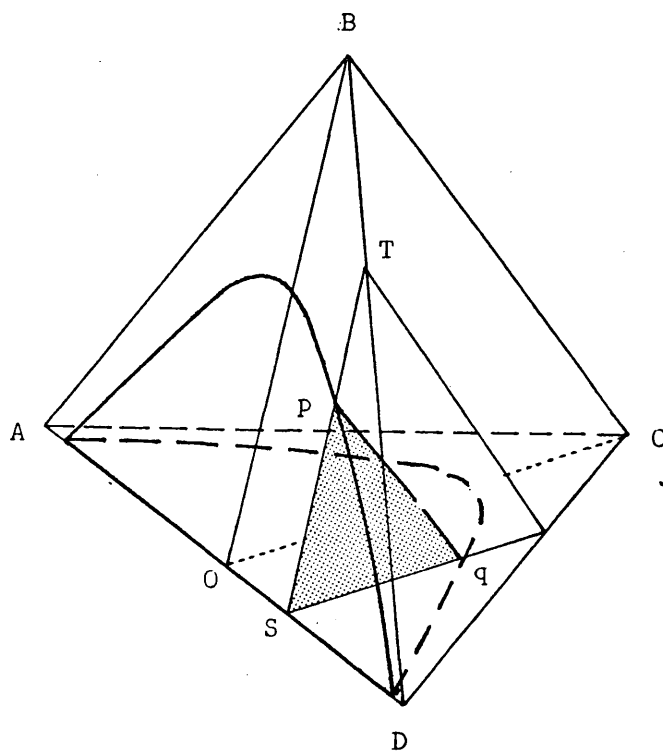


Figura 4.89 Perfiles de la superficie de solubilidad sobre planos perpendiculares a la arista del par inmiscible

Una vez conocida la composición correspondiente, su localización en el plano real STV se hace determinando las coordenadas de cada punto en función de la composición .

Para ello, si el origen de coordenadas se sitúa en S, con la ordenada hacia el centro del lado TV, se aplican las ecuaciones:

$$\begin{aligned} x &= L \left(r - \frac{X_A}{100} - \frac{X_B}{100} \right) \\ y &= 2 L \left(r - \frac{X_B}{100} \right) \end{aligned} \quad \left| \begin{array}{l} \text{con } r \leq 0.5 \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned} x &= L \left((1-r) - \frac{X_D}{100} - \frac{X_B}{100} \right) \\ y &= 2 L \left((1-r) - \frac{X_D}{100} \right) \end{aligned} \quad \left| \begin{array}{l} \text{con } r > 0.5 \end{array} \right.$$

donde L = Longitud de la arista del tetraedro

r = Relación $\frac{X_A}{X_A + X_D}$ para el punto S

X_A = Tanto por ciento en peso del componente A

X_B = Tanto por ciento en peso del componente B

X_D = Tanto por ciento en peso del componente D

La demostración para llegar a estas ecuaciones se encuentra en el Apéndice 2.1 en donde se detallan también los puntos que han sido calculados para construir las siguientes figuras, 4.90 a 4.93. En la figura 4.90 se presentan los perfiles de solubilidad reales del sistema Agua-Acetona-Ac. Acético-Cloroformo, obtenidos en distintas zonas, por la intersección de la superficie experimental de solubili

dad con planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo . La longitud de la arista es $40/\sqrt{3}$ mm . Se consideran siete planos con los distintos valores de r : 0.20, 0.25, 0.35, 0.50, 0.65, 0.75 y 0.80 . La elección de estos valores se hace teniendo en cuenta que los planos perpendiculares intersecten en zonas diferenciales la superficie de solubilidad .

En la figura 4.91 se hace una representación similar para el sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo .

En la figura 4.92 se representa el sistema Agua-Acetona - 1 Propanol - 1 Butanol . En este caso la longitud de la arista es de 50 mm, pues la zona heterogénea es menor que en los casos anteriores, y de esta forma se facilita la visualización . Los valores de r considerados son : 0.30, 0.40 , 0.50 0.75 y 0.85 .

En la figura 4.93 se representa el sistema Agua-Acetona - 1 Propanol - 2 Butanona . Debido a la pequeña zona heterogénea que muestra este sistema, se toma una longitud de arista de 100 mm. Los planos considerados son para $r = 0.20, 0.35, 0.50, 0.60$ y 0.70 .

En las figuras, las rectas mas finas representan las líneas de solubilidad cuaternarias que se obtienen por el método empírico de Brancker , Hunter y Nash .

A la vista de las figuras, se observa que la predicción se cumple bien en los sistemas Agua - Acetona - 1 Propanol - 1 Butanol y Agua - Acetona - 1 Propanol - 2 Butanona, que son los que presentan una zona heterogénea que tiene comparativamente poca magnitud .

En los sistemas Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo y Agua - Acetona - Acido Propiónico - Cloroformo todas las líneas para las que $r \leq 0.50$ se desvían apreciablemente de la recta fina que da la predicción teórica .

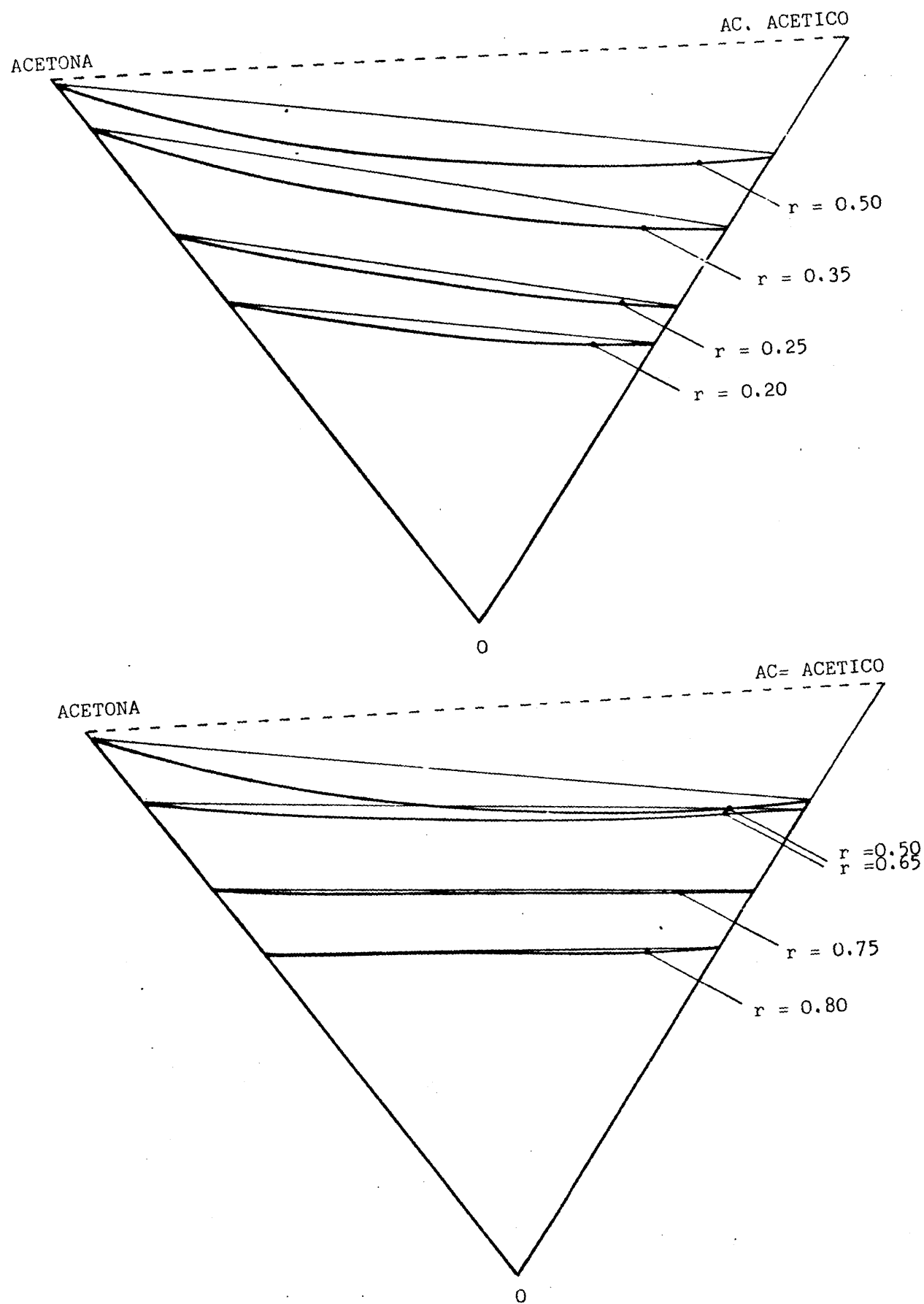


Figura 4.90 Sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo. Perfiles de solubilidad reales y teóricos

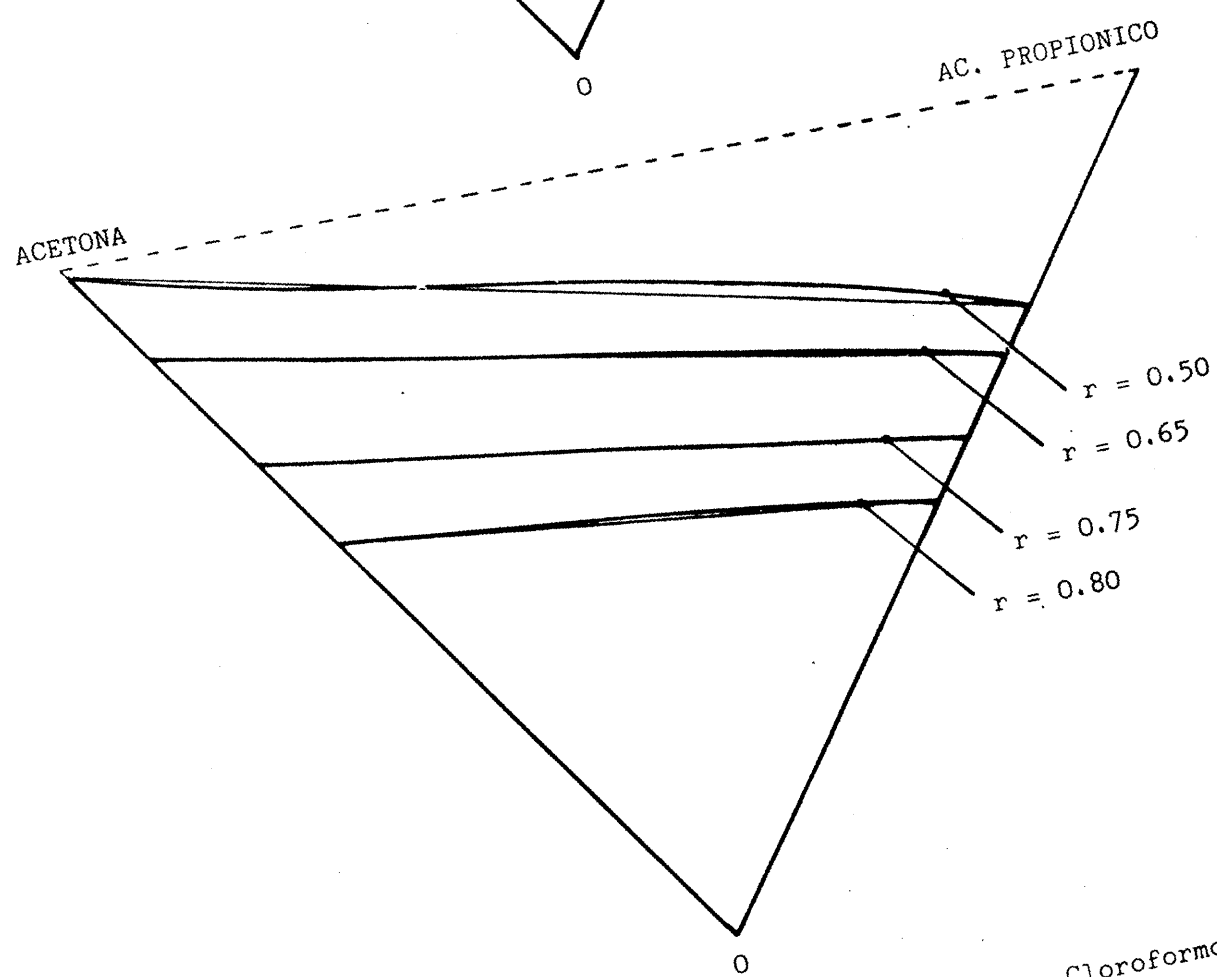
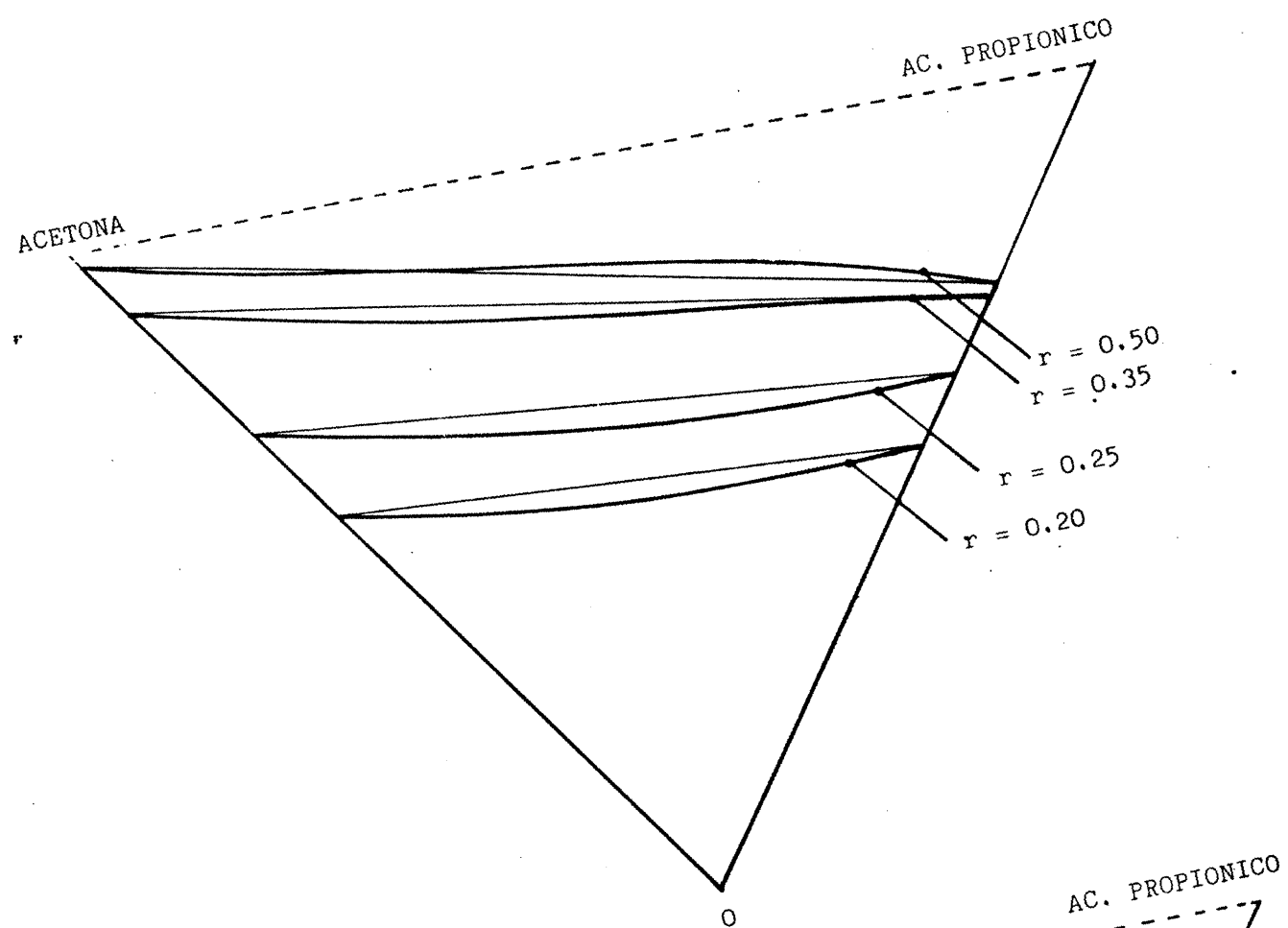


Figura 4.91 Sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo.
Perfiles de solubilidad reales y teóricos

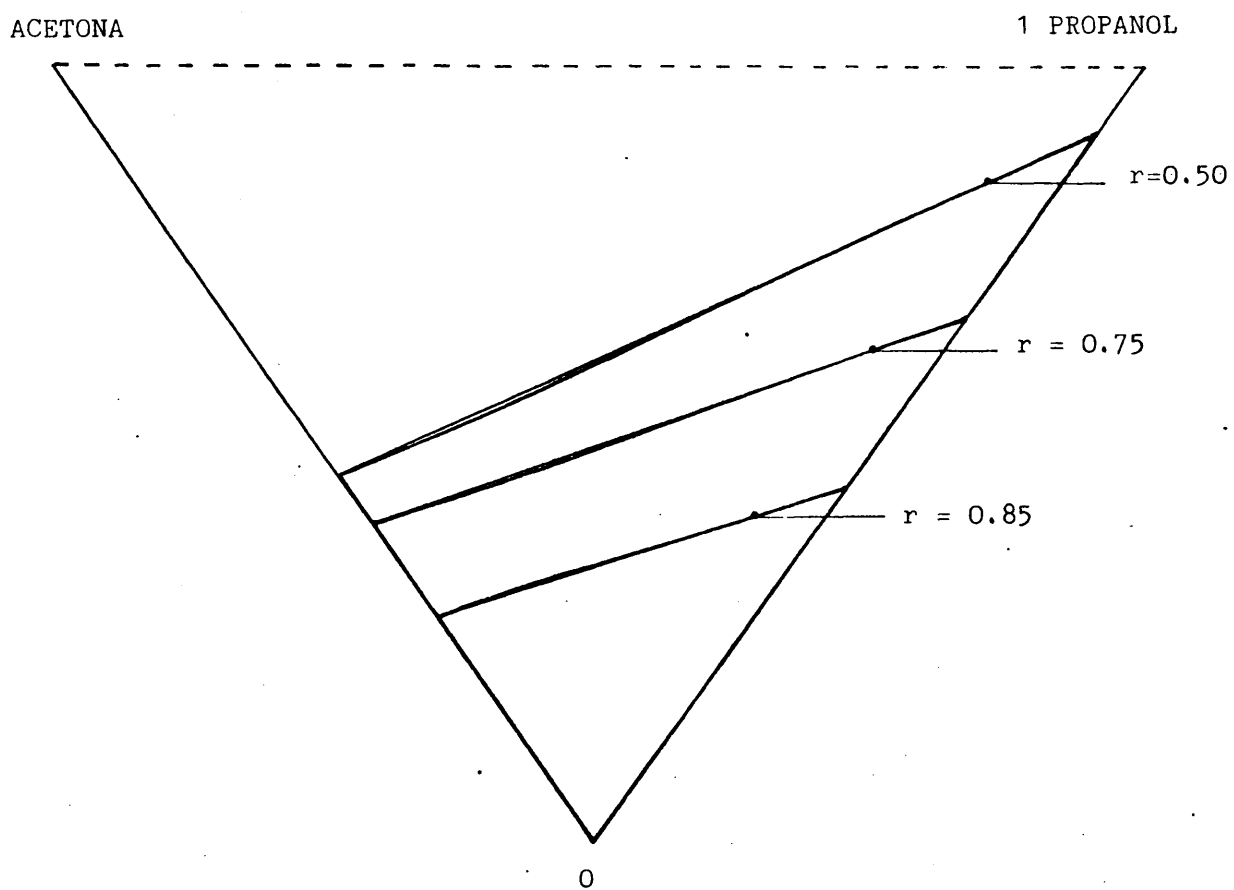
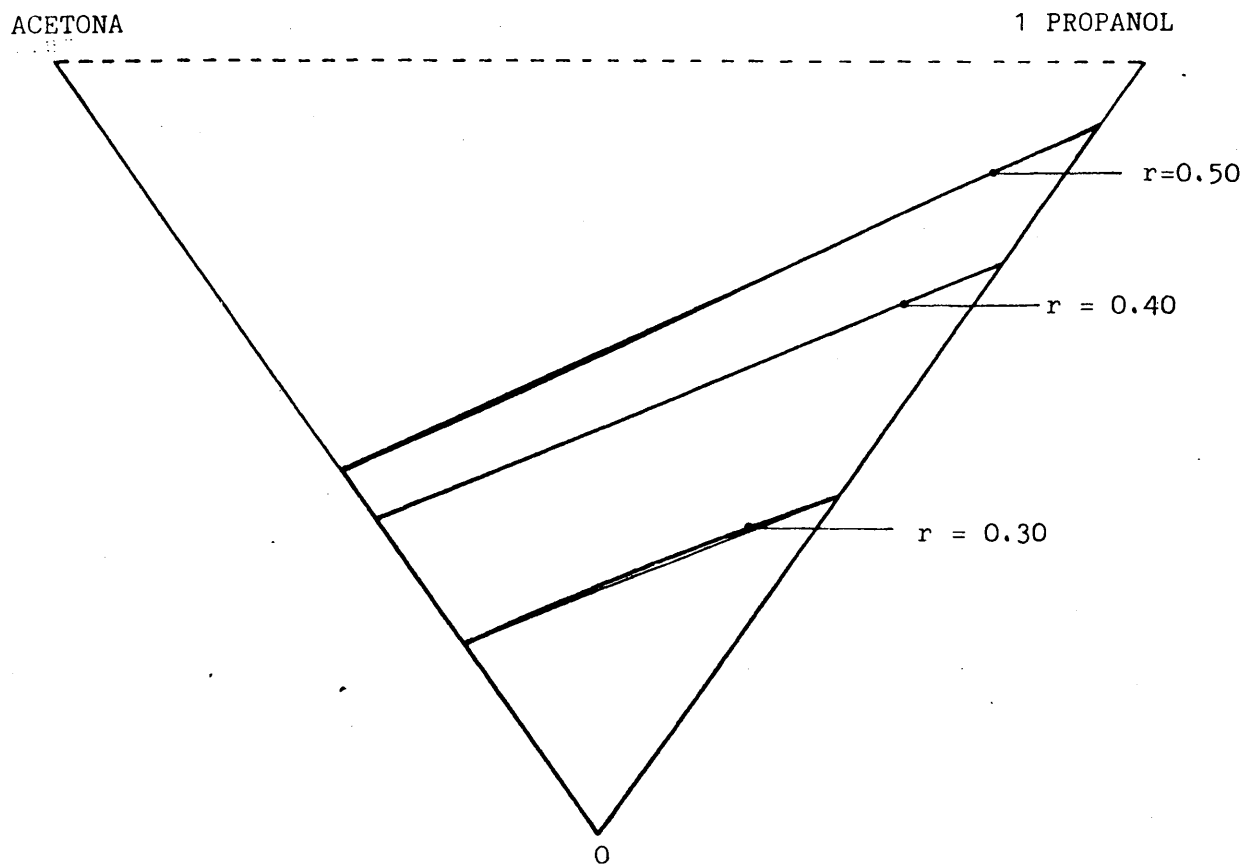


Figura 4.92 Sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol. Perfiles de solubilidad reales y teóricos

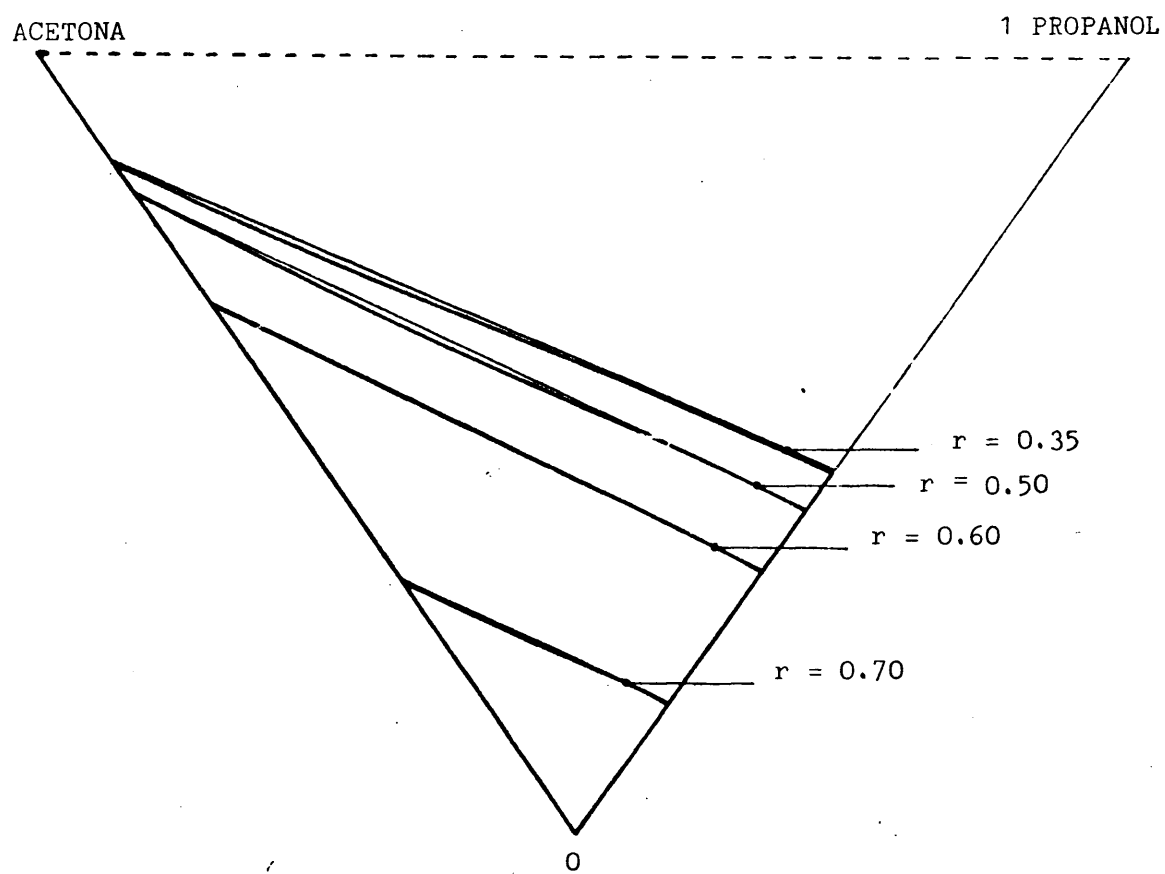
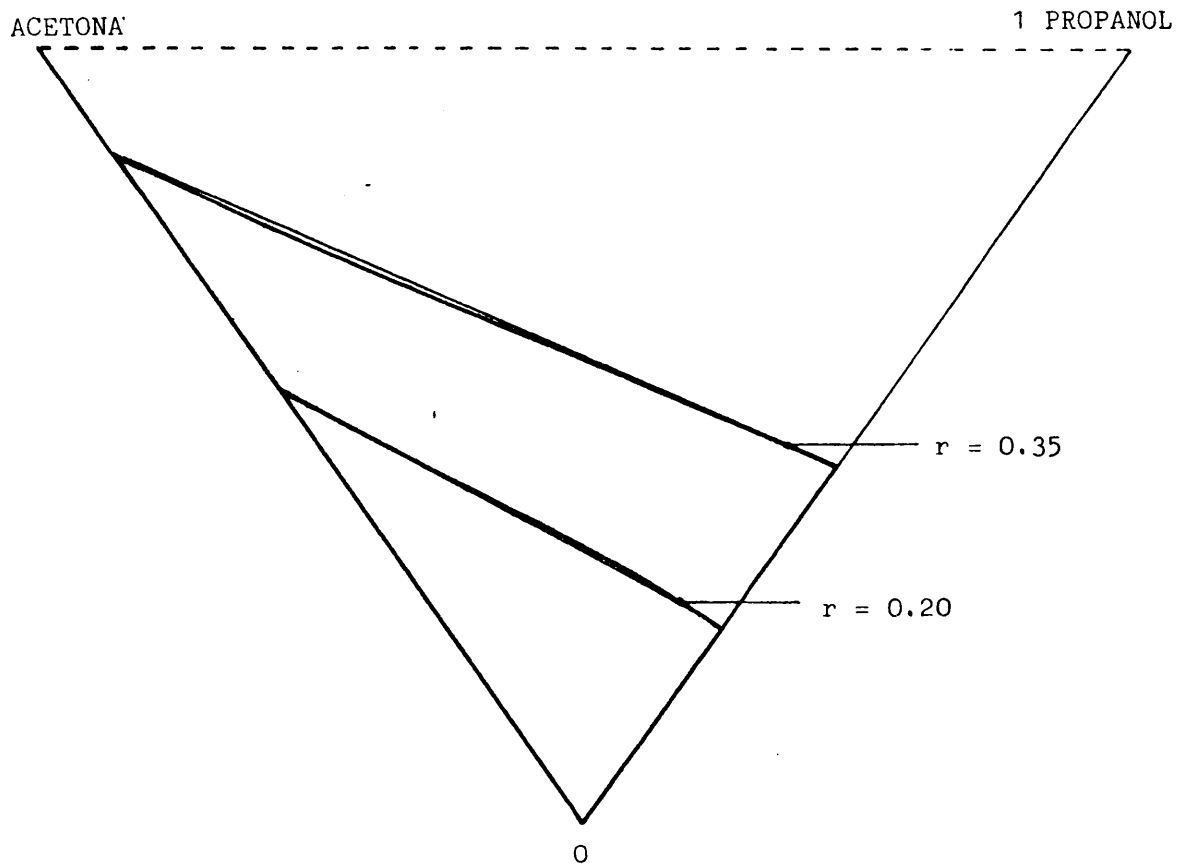


Figura 4.93 Sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona. Perfiles de solubilidad reales y teóricos

Al objeto de cuantificar las desviaciones citadas, se calcula para cada uno de los sistemas, la composición teórica de los puntos que, según la predicción de Brancker, Hunter y Nash, pertenecen a la superficie de solubilidad, y se compara con los datos obtenidos experimentalmente .

La comparación se hace sólo para las líneas cuaternarias que más se desvían de la predicción y se detalla en las tablas 4.42 a 4.45..

Tabla 4.42 Comparación de puntos de solubilidad experimentales y calculados del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo. Perfil de solubilidad correspondiente al plano con $r = 0.50$

COMPUESTO	Punto con Mn =	% Experimental	% Teórico	Desviación = = % Exp. - % Teor.	Desviación relativa = $\frac{\text{Desviación}}{\% \text{ Experimental}} \cdot 100$
AGUA	0.2	22.9	21.2	1.7	7
	0.4	24.4	22.4	2.0	8
	0.6	25.2	23.5	1.7	7
	0.8	25.8	24.6	1.2	5
ACETONA	0.2	43.3	46.1	-2.8	6
	0.4	30.7	33.2	-2.5	8
	0.6	19.8	21.2	-1.4	7
	0.8	9.7	10.2	-0.5	5
ACIDO ACETICO	0.2	10.9	11.5	-0.6	6
	0.4	20.5	22.1	-1.6	8
	0.6	29.8	31.8	-2.0	7
	0.8	38.7	40.6	-1.9	5
CLOROFORMO	0.2	22.9	21.2	1.7	7
	0.4	24.4	22.3	2.1	9
	0.6	25.2	23.5	1.7	7
	0.8	25.8	24.6	1.2	5

Tabla 4.43 Comparación de puntos de solubilidad experimentales y calculados del sistema Agua-Acetona-Acido

Propiónico. Perfil de solubilidad correspondiente al plano con $r = 0.25$

COMPUESTO	Punto con Mn =	% Experimental	% Teórico	Desviación = = % Exp. - % Teór.	Desviación relativa = $\frac{\text{Desviación}}{\% \text{ Experimental}} \cdot 100$
AGUA	0.2	4.5	3.8	0.7	16
	0.4	5.4	4.4	1.0	19
	0.6	5.6	4.9	0.7	13
	0.8	6.0	5.4	0.6	10
ACETONA	0.2	32.7	33.8	-1.1	3
	0.4	23.4	24.8	-1.4	6
	0.6	15.5	16.2	-0.7	5
	0.8	7.6	7.9	-0.3	4
ACIDO PROPIONICO	0.2	8.2	8.5	-0.3	4
	0.4	15.6	16.5	-0.9	6
	0.6	23.3	24.3	-1.0	4
	0.8	30.4	31.5	-1.1	4
CLOROFORMO	0.2	54.6	53.9	0.7	1
	0.4	55.6	54.3	1.3	2
	0.6	56.0	54.6	1.4	3
	0.8	56.1	55.2	0.2	2

Tabla 4.44 Comparación de puntos de solubilidad experimentales y calculados del sistema Agua-Acetona-1 Propano

-1 Butanol. Perfil de solubilidad correspondiente al plano con $r = 0.50$

COMPUESTO	Punto con Mn =	% Experimental	% Teórico	Desviación = = % Exp. - % Teór.	Desviación relativa = $\frac{\text{Desviación}}{\% \text{ Experimental}} \cdot 100$
AGUA	0.2	42.7	42.6	0.1	<1
	0.4	41.9	41.7	0.2	<1
	0.6	40.7	40.6	0.1	<1
	0.8	39.2	39.1	0.1	<1
ACETONA	0.2	11.7	11.9	-0.2	2
	0.4	9.7	10.0	-0.3	3
	0.6	7.4	7.6	-0.2	3
	0.8	4.3	4.4	-0.1	2
1 PROPANOL	0.2	2.9	3.0	-0.1	3
	0.4	6.5	6.7	-0.2	3
	0.6	11.2	11.3	-0.1	<1
	0.8	17.3	17.5	-0.2	1
1 BUTANOL	0.2	42.7	42.5	0.2	<1
	0.4	41.9	41.6	0.3	<1
	0.6	40.7	40.5	0.2	<1
	0.8	39.2	39.0	0.2	<1

Tabla 4.45 Comparación de puntos de solubilidad experimentales y calculados del sistema Agua-Acetona-1 Propanol

-2 Butanona. Perfil de solubilidad correspondiente al plano con $r = 0.35$

COMPUESTO	Punto con Mn =	% Experimental	% Teórico	Desviación = = % Exp. - % Teór.	Desviación relativa = $\frac{\text{Desviación}}{\% \text{ Experimental}} \cdot 100$
AGUA	0.2	29.9	29.8	0.1	<1
	0.4	30.6	30.5	0.1	<1
	0.6	31.0	31.0	0.0	0
	0.8	31.5	31.4	0.1	<1
ACETONA	0.2	8.2	8.3	-0.1	1
	0.4	5.3	5.4	-0.1	2
	0.6	3.2	3.2	0.0	0
	0.8	1.4	1.5	-0.1	6
1 PROPANOL	0.2	2.0	2.1	-0.1	5
	0.4	3.6	3.6	0.0	0
	0.6	4.8	4.8	0.0	0
	0.8	5.7	6.0	-0.3	5
2 BUTANONA	0.2	59.9	59.8	0.1	<1
	0.4	61.0	60.5	0.5	<1
	0.6	60.6	60.6	0.0	0
	0.8	61.4	61.1	0.3	<1

Del análisis de las tablas 4.44 y 4.45 se puede concluir que para los sistemas en los que la magnitud de la zona heterogénea es relativamente pequeña, la predicción de Brancker, Hunter y Nash, respecto a la superficie de solubilidad se cumple con gran exactitud, pues las pequeñas desviaciones observadas caen — dentro del error del método experimental.

Del análisis de las tablas 4.42 y 4.43 se deduce que, para los sistemas que muestran una gran zona heterogénea, es decir, que contienen un par casi completamente inmiscible, pueden existir zonas que presenten una apreciable desviación respecto a la predicción. La magnitud de dicha desviación es variable según la situación de la zona considerada y, afecta de forma distinta a los distintos compuestos de cada sistema.

4.2.2.2 Predicción de las rectas de reparto

El cálculo de las composiciones conjugadas que corresponden a los extremos de las rectas de reparto, aplicando las correlaciones de Brancker, Hunter y Nash, exige hacer dos operaciones: determinar las rectas de intersección de dos planos que contienen cada uno una recta de reparto ternaria y el vértice opuesto, y, localizar los puntos en que las rectas determinadas cortan a la superficie de solubilidad.

Si se supone que la superficie de saturación cuaternaria tiene un perfil recto entre las curvas binodales ternarias, como indica la predicción, se puede aplicar un método de cálculo que utilice exclusivamente datos de equilibrio ternarios. En cambio, si la superficie de solubilidad se desvía apreciablemente de la predicción, se deben utilizar los datos de solubilidad obtenidos experimentalmente

En este trabajo se proponen dos nuevos métodos de cálculo de las composiciones conjugadas. Uno de ellos considera únicamente datos de equilibrio

terparios y se aplica a los sistemas Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol y Agua -Acetona-1 Propanol-2 Butanona. El otro método utiliza los resultados experimentales de la superficie de saturación cuaternaria y se aplica al sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo. La explicación y justificación de estos métodos se detalla en el Apéndice 2.2.

Para cada uno de los sistemas cuaternarios se calculan ocho rectas de reparto y se compara la composición experimental con la obtenida teóricamente. Las rectas seleccionadas son aquellas en que sean altas las concentraciones de los compuestos que entran en menor proporción, con objeto de que los errores de cálculo no influyan apreciablemente en los resultados. Además, con el fin de que la comparación sea válida para las distintas zonas de la región heterogénea, se seleccionan rectas cuyos puntos de mezcla global inicial estén situados en las distintas líneas operativas experimentales.

A continuación se presentan tabulados los valores experimentales y teóricos para cada uno de los sistemas cuaternarios.

Tabla 4.46 Valores experimentales y teóricos para el sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo.

FASE (X_M) _i	(Mn) _i	VALORES EXPERIMENTALES EN % EN PESO				VALORES TEORICOS EN % EN PESO			
		Agua	Acetona	Ac. Acético	Cloroformo	Agua	Acetona	Ac. Acético	Cloroformo
ACUOSA	30	72.4	17.5	8.90	1.20	70.9	16.6	11.4	1.10
		67.0	13.6	17.3	2.15	66.3	11.2	20.3	2.18
		63.0	8.40	25.7	2.90	61.2	7.30	27.8	3.70
		58.5	4.31	33.4	3.79	58.5	3.03	34.5	4.48
	40	61.2	25.5	10.8	2.40	59.5	23.0	14.3	3.20
		54.5	19.9	21.2	4.40	53.6	16.4	25.5	4.50
		49.6	12.5	31.2	6.70	49.1	10.4	34.4	6.10
		44.4	6.84	40.3	8.50	44.2	5.36	41.4	9.14
ORGANICA	30	2.31	29.6	3.50	64.6	2.50	31.5	1.50	64.5
		2.41	22.5	6.50	68.6	5.57	25.4	3.93	68.1
		2.09	16.2	9.10	72.6	1.90	18.6	6.30	73.2
		1.51	8.40	10.7	79.7	1.90	10.1	9.30	78.7
	40	4.77	37.1	5.81	52.3	4.43	39.6	2.88	53.1
		5.45	28.0	10.8	55.8	4.65	32.4	6.75	56.3
		5.10	20.4	14.9	59.6	4.40	23.6	10.6	61.4
		3.70	10.1	17.0	69.2	3.53	13.5	15.0	68.0

Tabla 4.47 Valores experimentales y teóricos para el sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol

FASE	$(X_M)_i$	$(Mn)_i$	VALORES EXPERIMENTALES EN % EN PESO					VALORES TEORICOS EN % EN PESO				
			Agua	Acetona	1 Propanol	1 Butanol	Agua	Acetona	1 Propanol	1 Butanol	Agua	Acetona
ACUOSA	7.5	0.2	86.4	4.75	0.58	8.25	86.5	4.70	0.60	8.20	86.5	4.70
		0.4	87.6	3.44	1.23	7.71	86.8	3.95	1.15	8.15	86.8	3.95
		0.6	88.3	2.38	1.80	7.56	88.3	2.50	1.70	7.50	88.3	2.50
		0.8	89.4	1.23	2.20	7.28	89.5	1.35	2.25	6.95	89.5	1.35
	12.5	0.2	80.4	7.68	1.10	10.8	80.5	7.50	1.05	11.0	80.5	7.50
		0.4	83.6	5.67	2.01	8.70	82.8	5.50	2.60	9.10	82.8	5.50
		0.6	85.3	3.75	3.10	7.80	84.5	4.25	3.00	8.25	84.5	4.25
		0.8	87.0	1.93	3.88	7.22	86.5	2.75	4.25	6.50	86.5	2.75
ORGANICA	7.5	0.2	27.1	6.62	1.93	64.4	27.2	6.56	2.06	64.2	27.2	6.56
		0.4	26.0	5.00	3.90	65.1	26.1	4.60	3.80	65.5	26.1	4.60
		0.6	25.4	3.34	5.87	65.4	25.1	3.10	5.80	66.0	25.1	3.10
		0.8	24.5	1.64	7.98	65.9	23.6	1.90	7.80	66.7	23.6	1.90
	12.5	0.2	35.2	10.5	2.82	51.3	35.3	10.6	3.00	51.1	35.3	10.6
		0.4	31.9	8.01	5.91	54.2	32.0	8.00	6.00	54.0	32.0	8.00
		0.6	29.4	5.41	9.00	56.2	29.8	5.25	9.05	56.0	29.8	5.25
		0.8	28.2	2.71	12.2	56.9	27.7	2.50	12.5	57.3	27.7	2.50

Tabla 4.48 Valores experimentales y reóricos para el sistema Agua-Acetona-1 Propanol-

-2 Butanona.

FASE	(X _M) _i	(Mn) _i	VALORES EXPERIMENTALES EN % EN PESO					VALORES TEORICOS EN % EN PESO				
			Agua	Acetona	1 Propanol	2 Butanona	Agua	Acetona	1 Propanol	2 Butanona	Agua	Acetona
ACUOSA	3.0	0.2	71.1	2.02	0.44	26.4	70.3	2.18	0.38	27.1	70.3	2.18
		0.4	70.5	1.51	0.89	27.1	70.5	1.70	0.80	27.0	70.5	1.70
		0.6	69.8	1.01	1.38	27.8	69.8	1.15	1.35	27.7	69.8	1.15
		0.8	69.4	0.53	1.86	28.2	69.4	0.58	1.86	28.2	69.4	0.58
ORGANICA	3.0	0.2	68.4	3.04	0.70	27.8	68.1	3.15	0.75	28.0	68.1	3.15
		0.4	67.7	2.30	1.36	28.6	67.5	2.40	1.40	28.7	67.5	2.40
		0.6	67.0	1.54	2.16	29.3	67.2	1.61	2.11	29.1	67.2	1.61
		0.8	65.5	0.80	2.99	30.7	65.9	0.92	2.82	30.4	65.9	0.92
	4.5	0.2	14.4	3.00	0.84	81.8	14.1	2.85	1.05	82.0	14.1	2.85
		0.4	15.5	2.21	1.63	80.7	15.3	2.20	1.80	80.7	15.3	2.20
		0.6	16.5	1.48	2.47	79.6	16.5	1.55	2.55	79.4	16.5	1.55
		0.8	17.4	0.69	3.22	78.7	17.5	0.38	3.68	78.4	17.5	0.38
ORGANICA	4.5	0.2	16.3	4.50	1.21	78.0	16.1	4.33	1.43	78.2	16.1	4.33
		0.4	17.8	3.30	2.43	76.5	17.9	3.13	2.53	76.5	17.9	3.13
		0.6	20.2	2.17	3.48	74.2	20.3	2.05	3.75	74.0	20.3	2.05
		0.8	22.3	1.05	4.52	72.2	22.6	0.72	5.09	71.6	22.6	0.72

En las tablas 4.47 y 4.48 se observa que, para los sistemas Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol y Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona, la desviación, valor experimental menos valor teórico, es inferior al 1% para todos los componentes y cada una de las rectas analizadas. Esta diferencia está dentro del orden de magnitud que cabe atribuir a los errores de cálculo. Por tanto, teniendo también en cuenta los resultados aportados por Solomko y col. (1962) para un sistema similar, se puede concluir que el método gráfico de obtención de rectas de reparto cuaternarias propuesto por Brancker, Hunter y Nash, es aplicable a los sistemas cuaternarios con un sólo par de compuestos parcialmente miscibles con una zona heterogénea relativamente pequeña.

Del análisis de la tabla 4.46 se desprende que hay notables desviaciones entre algunas de las composiciones experimentales y las calculadas. Para observar la magnitud de tales desviaciones se construye la tabla 4.49, en la que se ha calculado la desviación relativa para la acetona y el ácido acético, que son los compuestos que mas se separan de los valores predichos. Como se puede apreciar en la citada tabla 4.49, el valor calculado para la acetona en la fase acuosa es para todas las rectas de reparto, siempre menor que el valor que se obtiene experimentalmente, mientras que en la fase orgánica es siempre mayor. La comparación para el ácido acético da resultados inversos. La magnitud de las desviaciones relativas alcanza valores del 30% para la acetona y llega al 50% en dos puntos para el ácido acético. En consecuencia, para este sistema no se verifica el método de predicción de rectas de reparto en ninguna zona de la región heterogénea.

Así pues, para los sistemas cuaternarios con una gran zona heterogénea, no se puede generalizar ninguno de los supuestos de predicción de Brancker Hunter y Nash.

Tabla 4.49 Comparación para la acetona y el ác. acético

	FASE	$(X_M)_i$	$(Mn)_i$	VALOR EXPERIMENTAL	VALOR CALCULADO	DESVIACION ABS.	DESVIACION RELATIVA
ACETONA	ACUOSA		0.2	17.5	16.6	0.90	5
			0.4	13.6	11.2	2.40	18
			0.6	8.40	7.30	1.10	13
			0.8	4.31	3.03	1.28	30
			0.2	25.5	23.0	2.50	10
			0.4	19.9	16.4	3.50	18
			0.6	12.5	10.4	2.10	17
			0.8	6.84	5.35	1.48	22
	ORGANICA		0.2	29.6	31.5	- 1.90	6
			0.4	22.5	25.4	- 2.90	13
			0.6	16.2	18.6	- 2.40	15
			0.8	8.40	10.1	- 1.70	20
			0.2	37.1	39.6	- 2.50	7
			0.4	28.0	32.4	- 4.40	16
			0.6	20.4	23.6	- 3.20	16
			0.8	10.1	13.5	- 3.40	34
ACIDO ACETICO	ACUOSA		0.2	8.90	11.4	- 2.50	28
			0.4	17.3	20.3	- 3.00	17
			0.6	25.7	27.8	- 2.10	8
			0.8	33.4	34.5	- 1.10	3
			0.2	10.8	14.3	- 3.50	32
			0.4	21.2	25.5	- 4.30	20
			0.6	31.2	34.4	- 3.20	10
			0.8	40.3	41.4	- 1.10	3
	ORGANICA		0.2	3.50	1.50	2.00	57
			0.4	6.50	3.93	2.57	40
			0.6	9.10	6.30	2.80	31
			0.8	10.7	9.30	1.40	13
			0.2	5.81	2.88	2.93	50
			0.4	10.8	6.75	4.05	38
			0.6	14.9	10.6	4.30	29
			0.8	17.0	15.0	2.00	12

5. CONCLUSIONES

1. Se ha realizado una revisión bibliográfica del equilibrio líquido-líquido en sistemas cuaternarios. Se tratan distintos aspectos relacionados con esta materia como son la representación, correlación, obtención y predicción de datos de equilibrio cuaternario, dando una visión de conjunto del "estado de la cuestión" que no se encuentra reflejado en anteriores textos o publicaciones. Además, con el fin de disponer de toda la información relativa al conocimiento del equilibrio cuaternario, se ha realizado una recopilación y revisión de los sistemas cuaternarios que han sido anteriormente determinados por otros autores. Se han encontrado un total de 51 sistemas de los que 44 se separan en dos fases líquidas y 7 en tres fases líquidas. Para cada uno de ellos se presenta un resumen en el Apéndice 1. Se indican cuáles son los datos de equilibrio y la temperatura a la que se ha realizado, así como los motivos de cada estudio (teóricos o de interés industrial) y, en su caso, las representaciones y correlaciones que se hacen. Para algunos sistemas, de los que se ha dispuesto de suficientes datos experimentales, se representa cuantitativamente la región heterogénea, con el fin de visualizar adecuadamente su forma y tamaño. Únicamente para los sistemas Ácido Acético-Cloroformo-Acetona-Agua (Brancker y col. (1940)), Agua-Benceno-Isovalerato de Etilo-Etanol (Chang y Moulton (1953)), Benceno-Ácido Acético-Tetracloruro de Carbono-Agua (Prince (1954) y Prince y Hunter (1957)), y, Agua-Metanol-p Xileno-p Metilester de Ácido p Toluoílico (Havel y Andrle (1961)) se dan datos o relaciones que permiten calcular las composiciones en equilibrio para toda la región heterogénea.

2. Se aportan por primera vez datos experimentales del equilibrio completo de sistemas cuaternarios con un sólo par de compuestos parcialmente miscibles. Los sistemas estudiados, a 25 °C, han sido

Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo

Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo

Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol

Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona

La superficie de solubilidad se ha encontrado para todos los sistemas mediante la determinación de las curvas de saturación correspondientes a los sistemas ternarios y las cuatro curvas cuaternarias resultantes de la intersección de cuatro planos con la región heterogénea. El número de puntos analizados y la sistemática de elección empleada, permiten caracterizar completamente la forma y tamaño de la superficie de solubilidad. Se ha encontrado que los sistemas Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol y Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona, tienen un perfil recto entre las curvas binodales ternarias, mientras que en los sistemas Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo y Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo el perfil de la superficie de separación de fases, presenta una ligera curvatura en la zona correspondiente a la fase orgánica.

Las fases conjugadas se han determinado para los sistemas citados, excepto para el formado por Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo. Para cada uno de los sistemas, se han seleccionado las mezclas globales iniciales en seis líneas operativas (dos ternarias y cuatro cuaternarias) que abarcan la zona central de la región heterogénea, y, dentro de ellas, se ha variado regularmente su composición. El número de rectas de reparto estudiadas y su sistemática de elección, permiten conocer completamente la distribución de las composiciones en equilibrio de cada sistema.

Algunos sistemas ternarios, constituyentes de los sistemas cuaternarios, habían sido parcialmente estudiados por otros autores. Se ha hecho la comparación, resultando en casi todos los casos una buena concordancia.

3. Tras una selección de los métodos de representación mas adecua-

dos para los sistemas cuaternarios con un par de compuestos parcialmente miscibles, se han propuesto y aplicado nuevos métodos de representación de las composiciones en equilibrio obtenidas experimentalmente, que permiten resolver de forma rápida los dos problemas siguientes:

(i) Dada la composición de una fase, encontrar directamente la de la fase conjugada.

(ii) Dada la composición de una mezcla global en la zona heterogénea, encontrar la composición de las dos fases en equilibrio en que se separa.

Los métodos propuestos anteriormente por otros autores, tienen inconvenientes y limitaciones que no presentan los aquí propuestos. Los métodos de Smith (1944) y Treybal (1963), precisan la obtención de una gran cantidad de datos experimentales e, incluso, la interpolación entre ellos, para efectuar la representación. El método de Chang y Moulton (1953), requiere un procedimiento iterativo para resolver el problema (i), resolviendo sólo parcialmente la cuestión (ii).

4. Se ha realizado un estudio crítico de la aplicación de las correlaciones geométricas de predicción propuestas por Brancker, Hunter y Nash (1940) y por Chang y Moulton (1953).

La predicción geométrica de Brancker, Hunter y Nash se ha aplicado a los sistemas determinados en este trabajo. Se han encontrado cuantitativamente una serie de perfiles de la superficie de solubilidad de cada sistema y se han comparado con los calculados teóricamente. Se deduce que la predicción relativa a la superficie de saturación se puede generalizar para los sistemas que presentan un par de compuestos con un porcentaje apreciable de miscibilidad, mientras que para los sistemas con un par de compuestos prácticamente inmiscibles, la predicción sólo se puede aplicar parcialmente, existiendo zonas de superficie de solubilidad con una notable desviación entre los valores calculados y reales. Por otra parte, se han calculado teóricamente las composiciones de ocho rectas de reparto para los -

sistemas Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo, Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol y Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona, por un método gráfico distinto a los empleados tradicionalmente, que se presenta en el Apendice 2. Las composiciones predichas se han comparado con las experimentales, resultando una buena concordancia para los dos últimos sistemas. Para el sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo, se observa, que en la fase acuosa el valor calculado de acetona es siempre menor del que se obtiene experimentalmente, mientras que en la fase orgánica, la proporción teórica es siempre mayor que la experimental. La comparación para el ácido acético da resultados inversos, apreciándose en este caso desviaciones relativas de hasta 50%.

Para verificar la generalidad o no de la correlación geométrica de Chang y Moulton, se han utilizado los datos y estudios realizados por otros autores, seleccionados de la recopilación bibliográfica. Se concluye que esta predicción no se puede extender a aquellos sistemas para los que, el ternario constituyente del Tipo II, presente una apreciable curvatura.

6 . APENDICES

APENDICE 1

SISTEMAS CUATERNARIOS ESTUDIADOS EXPERIMENTALMENTE,
ENCONTRADOS EN LA BIBLIOGRAFIA

Con el fin de disponer de toda la información relativa al equilibrio líquido-líquido en sistemas cuaternarios, se ha hecho una revisión de los sistemas que han sido determinados experimentalmente por otros autores. Los compuestos que componen los distintos sistemas son fundamentalmente agua y sustancias orgánicas. Se distinguirá entre sistemas que forman dos fases líquidas y sistemas que forman tres fases líquidas.

1.1 SISTEMAS CON DOS FASES LIQUIDAS

Un primer grupo de sistemas cuaternarios que se presenta han sido sido analizados sólo parcialmente, disponiéndose de datos de equilibrio que se refieren a una zona concreta de la región heterogénea. Este análisis parcial se debe fundamentalmente a la dificultad y laboriosidad para la obtención de datos y a que, en determinados casos, la aplicación concreta de los datos de equilibrio sólo precise del conocimiento parcial del sistema. Su revisión se hace indicando cuales son las composiciones experimentales que se aportan, su tratamiento y, en su caso el interés que ofrece industrialmente la mezcla cuaternaria.

Otro grupo de sistemas han sido determinados con mayor amplitud y, para ellos, se hace también una representación gráfica cuantitativa de la región heterogénea. El modelo de representación utilizado es el que se describe en el apartado 4.1.1.1, seleccionando el plano de proyección de modo que resulte una apropiada visualización de la zona heterogénea. En la construcción de esta gráfica se utilizan los datos de solubilidad que dan los autores, relativos a las caras ternarias y a la superficie de saturación. Se especifican además otros aspectos relacionados con el equilibrio cuaternario como formas de representación y correlación de datos de equilibrio.

Se hace una clasificación de los sistemas cuaternarios, de forma paralela a la que realiza Treybal (1963) para sistemas ternarios, indicando que un sistema es de Tipo n cuando tiene n pares de compuestos parcialmente miscibles.

Se han recopilado un total de 44 sistemas cuaternarios de dos fases-líquidas, de los que 34 son acuosos.

La mayoría de los sistemas, han sido determinados por su aplicación en la industria. En otros 16 casos el interés del estudio ha sido teórico.

Las temperaturas mas frecuentes a las que se realiza el equilibrio son 20, 25 y 35 °C, con 11, 21 y 9 casos respectivamente, estando algunos equilibrios analizados a varias temperaturas.

Del grupo de 24 sistemas para los que se dan datos de equilibrio en distintas zonas de la región heterogénea, 10 son del Tipo 1, 12 del Tipo 2 y 2 del Tipo 3. Los sistemas del Tipo 2 se encuentran, generalmente, mejor estudiados.

Unicamente para 4 sistemas se presentan datos de equilibrio, o relaciones entre ellos, que permiten calcular las composiciones conjugadas en cualquier punto de la región heterogénea :

ACIDO ACETICO-CLOROFORMO-ACETONA-AGUA Sistema Tipo 1 estudiado por Brancker y col. (1940). Se dan correlaciones que permiten calcular el equilibrio a partir de datos ternarios

G

AGUA-BENCENO-ISOVALERIATO DE ETILO-ETANOL Sistema Tipo 2 determinado por Chang y Moulton (1953). Se presentan gráficas de composiciones en equilibrio que permiten la interpolación.

BENCENO-TETRACLORURO DE CARBONO-ACIDO ACETICO-AGUA Sistema Tipo 2 analizado por Prince (1954, 1957). Se dan correlaciones

empíricas y relaciones gráficas que permiten la interpolación.

AGUA-METANOL-p XILENO-METILESTER DE ACIDO p-TOLUOILICO.

Sistema Tipo 2 determinado por Havel y Andrie (1961). Se presentan los resultados en la misma forma gráfica indicada por Chang y Moulton (1953)

A continuación se presenta un resumen para cada uno de los sistemas recopilados. Dentro de cada grupo, su presentación se hace por orden cronológico

AGUA-ACIDO ACETICO-TOLUENO-HEPTANO

Othmer y Tobias (1942)

Sistema del Tipo 2 estudiado a 23 °C. Para los planos cuaternarios - Tolueno-Heptano-Acido Acético del 97 y 98.1%, se analiza la curva de solubilidad y dos y tres rectas de reparto respectivamente. Se considera el ácido acuoso como un único compuesto. Se indica que una representación de la superficie de solubilidad en un modelo prismático, colocando la concentración de ácido acético como altura, se vería como una sección de un cono. El sistema se estudia por su interés en la utilización del ácido acético como solvente en la extracción de aromáticos de fracciones de petróleo.

TOLUENO-SKELLYSOLVE B-METANOL-ETILENGLICOL

Smith y Funk (1944)

Sistema del Tipo 2 estudiado a 15.5 y 29.5 °C. Se dan datos de solubilidad y rectas de reparto en el plano Tolueno-Skellysolve B-Metanol/Etilenglicol = 70/30. El Skellysolve B es una mezcla de naftenos y parafinas cuya composición

ción se mantiene practicamente constante en una etapa de equilibrio. El interés del sistema viene de considerar la mezcla Metanol+Etilenglicol como solvente en la extracción de aromáticos.

AGUA-ACIDO ACETICO-ETER ETILICO-ETANOL
=====

Major y Swenson (1946)

Sistema del Tipo 1 analizado a 20 y 25 °C. Se determina la curva de solubilidad y algunas rectas de reparto del plano Agua-Acido Acético-Eter Etílico-Etanol = 96.5/3.5. Se considera la mezcla Eter Etílico+Etanol (eter comercial) como un único compuesto. Se aplican correlaciones considerando el sistema como ternario. El equilibrio tiene aplicación en la extracción de ácido acético.

ACIDO OLEICO-ACEITE DE OLIVA-ETANOL-AGUA
=====

Rius y Moreno (1947)

Sistema del Tipo 2 estudiado a 18.5 y 25 °C. Se presenta la isotema de solubilidad y algunas rectas de reparto del plano Acido Acético-Aceite de Oliva-Etanol de 96°. También se hace un análisis similar con etanol de 82°, dando los resultados como si se tratara de un sistema ternario, aunque indicando que el etanol acuoso no se comporta como un único compuesto durante el equilibrio. El sistema tiene interés en el refino industrial del aceite mediante extracción.

BENCENO-CICLOHEXANO-CETANO-ANILINA

HEPTANO-CICLOHEXANO-CETANO-ANILINA

Brown (1948)

El primer sistema es del Tipo 2 y el segundo del Tipo 3. Se estudian a 25 °C. Se da la curva de solubilidad y algunas rectas de reparto de los planos - Cetano-Anilina-Ciclohexano/Benceno = 50/50 y Cetano-Anilina-Ciclohexano/Heptano = 50/50, para uno y otro sistema respectivamente. Los resultados se presentan admitiendo que la relación Ciclohexano/Benceno y Ciclohexano/Heptano de la mezcla inicial, se mantiene en las fases conjugadas. Los sistemas se estudian para verificar algunas propiedades de solventes no miscibles en mezclas de hidrocarburos

METANOL-AGUA-METILNAFTALENO-p NAFTOL

METANOL-AGUA-METILNAFTALENO-p tert BUTILFENOL

METANOL-AGUA-HEXADECANO-2 NAFTOL

METANOL-AGUA-HEXADECANO-p tert BUTILFENOL

METANOL-AGUA-HEXADECANO-p CRESOL

METANOL-AGUA-METILNAFTALENO-HEXADECANO

Pruyton y col. (1950)

Esta serie de sistemas fueron estudiados a 35°C con objeto de observar las propiedades de la mezcla Metanol+Agua utilizada como solvente en la extracción de distintos hidrocarburos, alifáticos y aromáticos, desde el alquitrán. Para los cuatro primeros sistemas se determina unicamente el plano con la relación Metanol/Agua = 70/30. En el quinto sistema se estudia además el plano con la relación Metanol/Agua = 80/20. En el último sistema, también se estudian dos planos que tienen Metanol/Agua = 70/30 y 90/10 respectivamente. En todos los casos las rectas de reparto se presentan admitiendo que la relación Metanol/Agua, de la mezcla original, se mantiene en cada una de las fases conjugadas.

AGUA-METANOL-ACIDO OLEICO-TRIOLEINA

Rigamonti y col. (1951)

El sistema se estudia a 25 °C. Se analizan los dos planos cuaternarios Acido Oleico-Trioleína-Metanol del 90 y 95%. Las rectas de reparto se presentan considerando el metanol acuoso como un único compuesto. El interés industrial de la mezcla está relacionado con la purificación del aceite.

BENCENO-HEXANO-ETILENDIAMINA-AGUA

Cumming y Morton (1953)

El sistema se estudia a 20 °C. No se determinan puntos de solubilidad por separado. En los planos Benceno-Hexano-Etilendiamina/Agua = 94.4/5.6, 89.0/11.0 y 83.6/16.4, se analizan cinco, seis y cinco rectas de reparto respectivamente. Por un método de análisis, que los autores consideran aproximado, encuentran que la proporción de agua en la etilendiamina, se mantiene constante durante el equilibrio. Se determina la existencia de solútrapos cuya composición depende del porcentaje de agua. Con el estudio del sistema se buscan las condiciones óptimas para la obtención de benceno libre de hexano, mediante extracción.

METANOL-NITROBENCENO-CETANO-disecBUTILBENCENO

Francis (1953)

Se presenta la curva de solubilidad para un único plano cuaternario, en el que un "componente" es una mezcla de dos volúmenes de disecbutilbenceno y un volumen de cetano. El interés del estudio es observar la presencia de zonas de igual densidad en la curva determinada.

2 BUTANONA-ACIDO FORMICO-ACIDO SULFURICO-AGUA

Whitehead y Geankoplis (1955)

Se estudia a 25 °C. Se dan quince líneas de reparto indicando únicamente la concentración de los ácidos. Se utiliza ácido sulfúrico de distintas normalidades. Se aplican correlaciones parciales. El objeto es investigar la influencia de un soluto sobre un segundo soluto, en un sistema con doble soluto.

AGUA-METANOL-BENCENO-HEXANO

AGUA-METANOL-BENCENO-HEPTANO

AGUA-METANOL-BENCENO-CICLOHEXANO

AGUA-METANOL-BENCENO-CICLOHEXENO

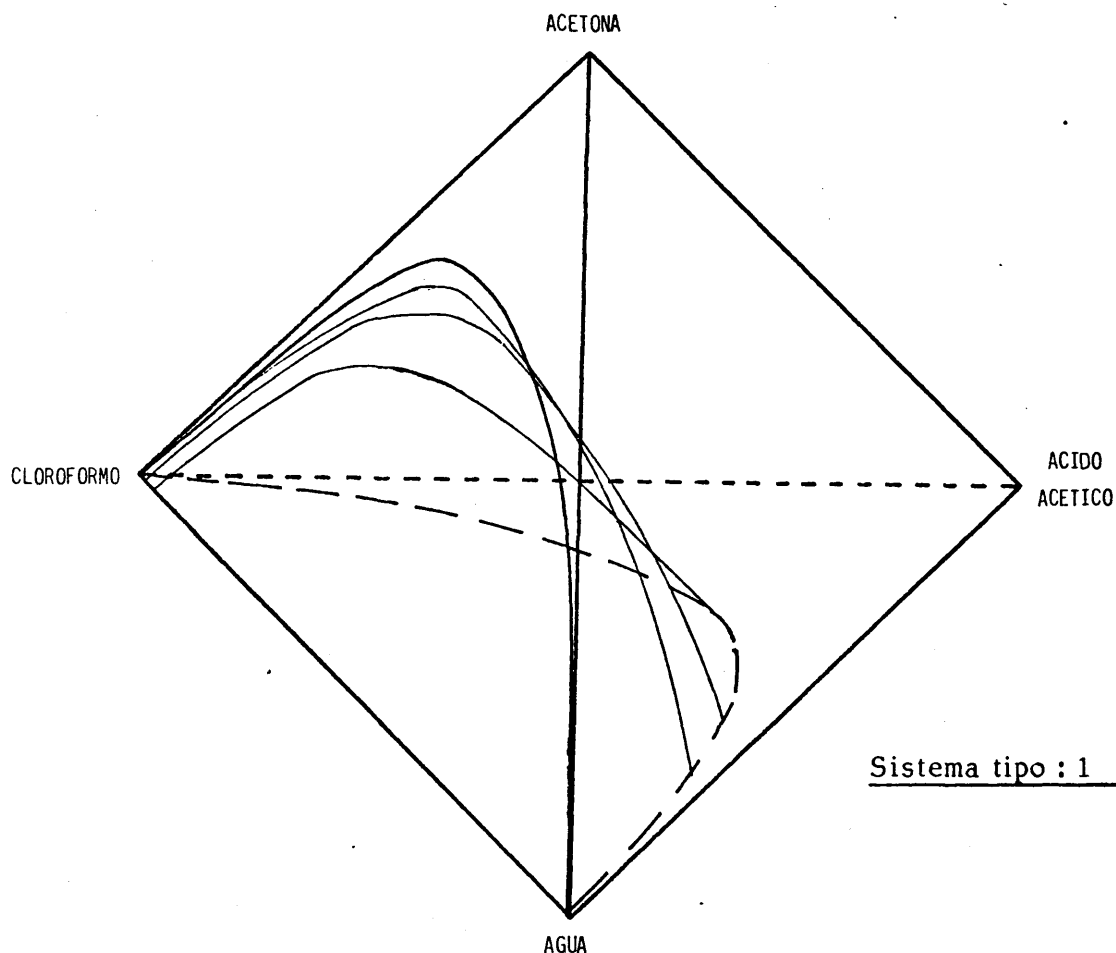
Leibnitz y col. (1956)

Con objeto de observar la influencia de la temperatura en los equilibrios que se producen en el refino de hidrocarburos no aromáticos, se estudian sistemas a las temperaturas de 20, 40 y 60 °C. En todos los casos se determinan los planos con Metanol/Agua = 75/25 y 80/20. Los resultados se presentan considerando el metanol acuoso como un único compuesto.

ACIDO ACETICO-CLOROFORMO-ACETONA-AGUA

25 °C

Brancker y col. (1940)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Planos Acetona-Cloroformo-Acido Acético/Agua = = 30/70, 40/60, 66.7/33.3
	RECTAS DE REPARTO : Nueve rectas de reparto en total localizadas en dos planos que unen rectas de reparto ternarias con el vértice opuesto

REPRESENTACIONES : Tetrédrica cualitativa y proyección ortogonal sobre la base
Acido Acético-Acetona-Cloroformo.

CORRELACIONES : Se establecen correlaciones geométricas que permiten calcular la
superficie de solubilidad y las rectas de reparto cuaternarias a partir
de datos ternarios exclusivamente. (Apartado 2.4.1.3)

OBSERVACIONES

Este sistema a sido considerado por muchos autores como uno de los mejores estudiados.

En el apartado 4.2.2 se discute ampliamente la generalidad de aplicación de los métodos de predicción propuestos.

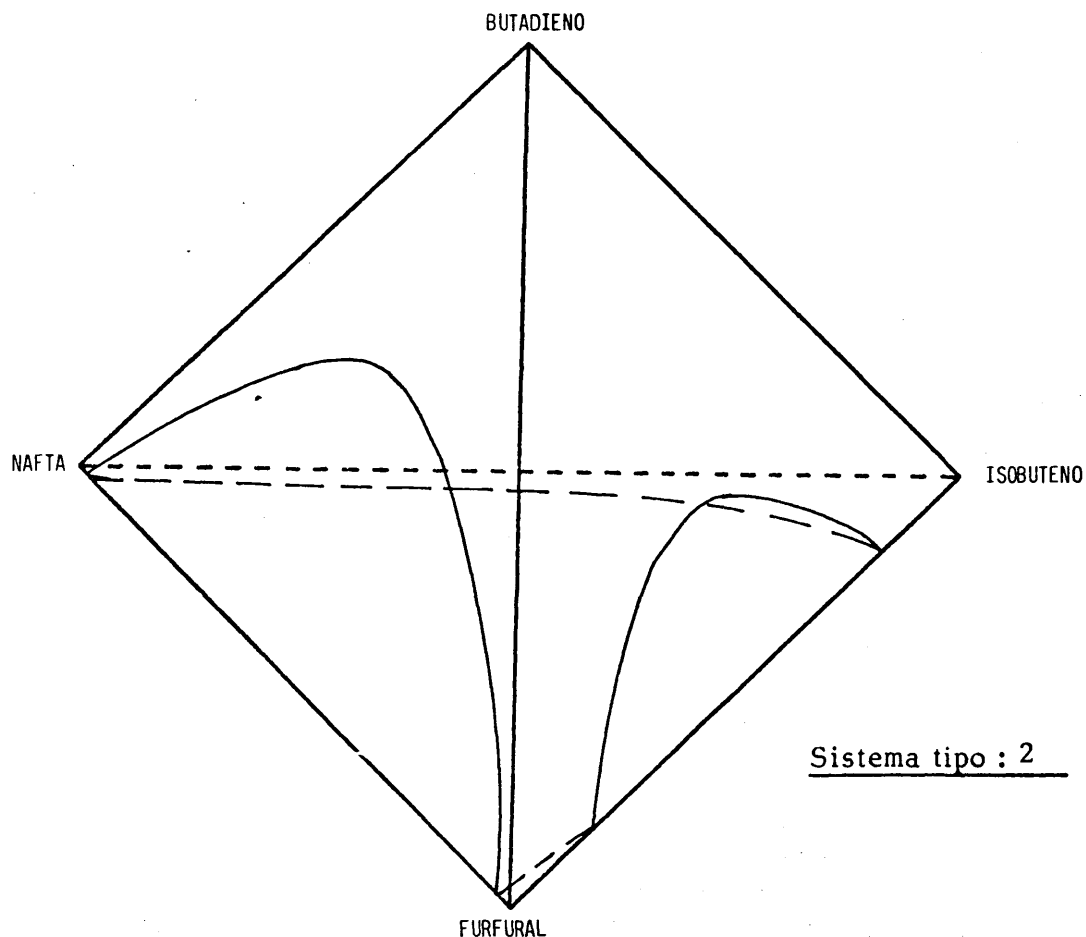
El interés del sistema es teórico y su elección se hizo en base a la facilidad de análisis de los componentes.

Basandose en las correlaciones geométricas de predicción, se han propuesto varios métodos de cálculo de extracción
de mezclas cuaternarias.

BUTADIENO-ISOBUTENO-FURFURAL-NAFTA

- 6.67 °C

Smith y Braun (1945)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : No se determina
	RECTAS DE REPARTO : Se dan veinte rectas de reparto irregularmente repartidas en la región heterogénea

REPRESENTACIONES : Proyección ortogonal sobre el ternario Nafta-Butadieno-Furfural

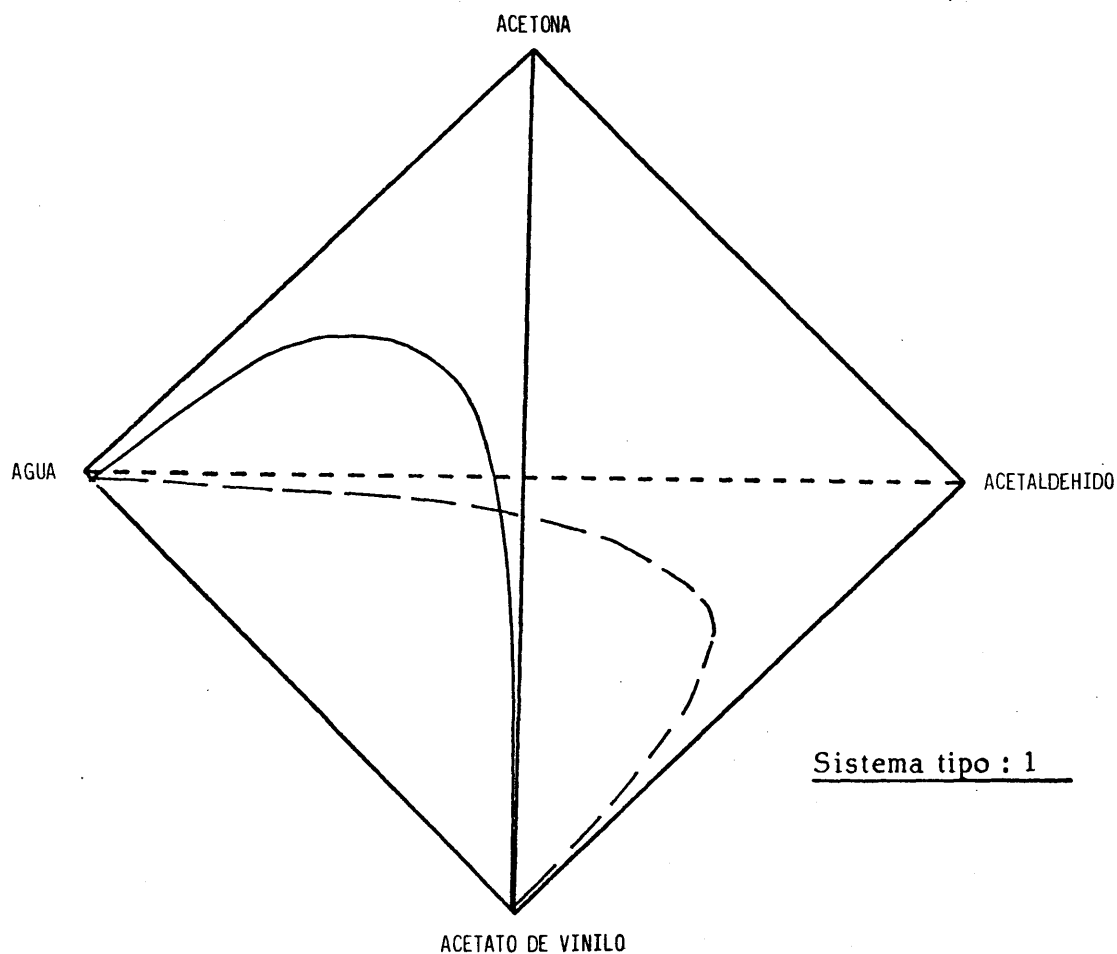
CORRELACIONES : Distribución del benceno entre las dos fases

OBSERVACIONES

Se deduce que no se puede aplicar la correlación de Brancker, Hunter y Nash (1940) a sistemas de tipo 2, ya que el tercer sistema ternario que constituye los cuaternarios con dos pares de compuestos parcialmente miscibles, hace rotar la línea de reparto cuaternaria fuera de la intersección de los planos que pasan a través de rectas ternarias y el vértice opuesto.

El sistema tiene interés en la purificación del butadieno por extracción con doble solvente Furfural+Nafta

Pratt y Glover (1946)



Sistema tipo : 1

RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : No se determinan puntos de solubilidad cuaternarios
	RECTAS DE REPARTO : Siete en total repartidas por toda la zona heterogénea.

REPRESENTACIONES : No se hacen

CORRELACIONES : Se aplican los métodos de predicción propuestos por Brancker y col. (1940)

OBSERVACIONES

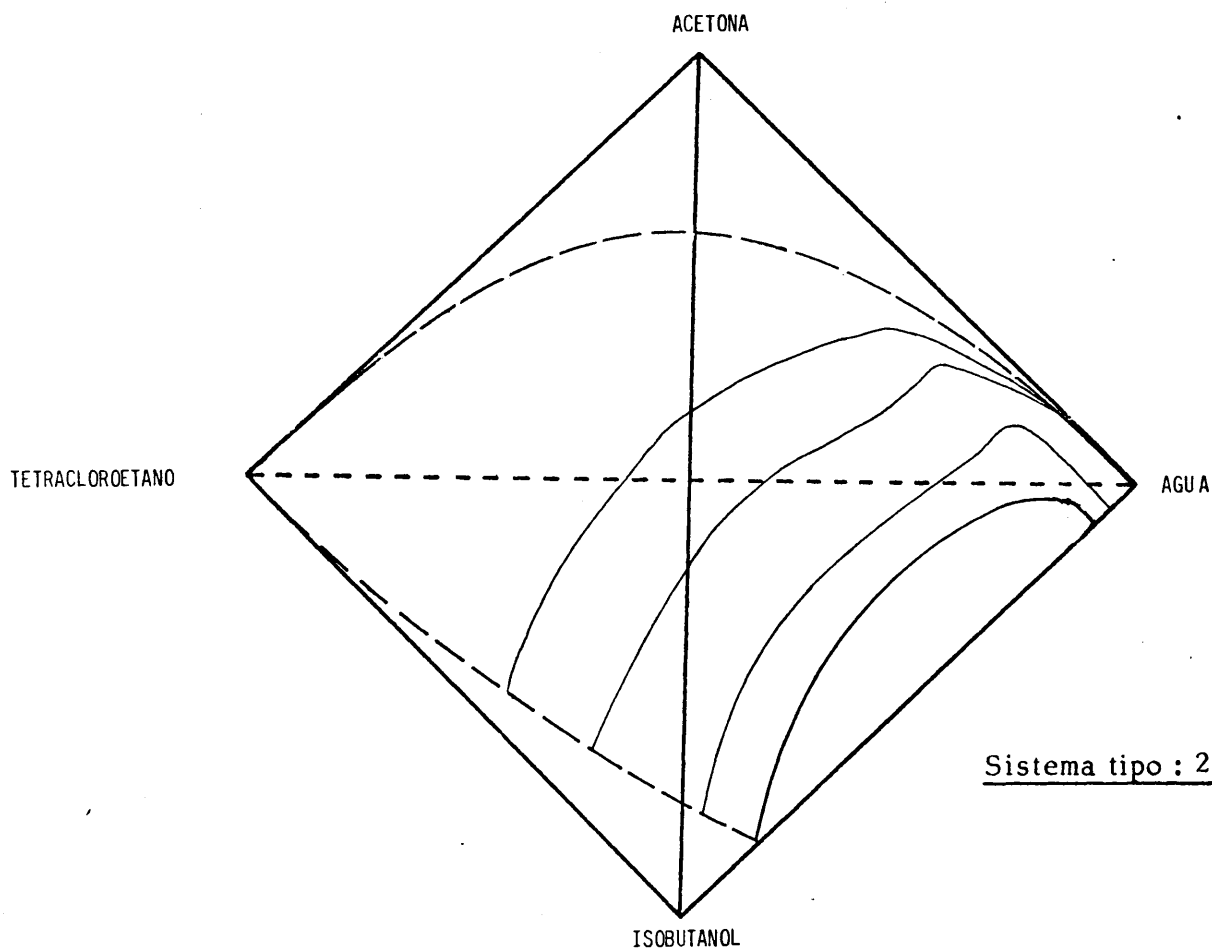
Se hace la comparación entre las rectas de reparto obtenidas experimentalmente y las calculadas por el método de Hunter (1942), basado en las hipótesis de predicción de Brancker, Hunter y Nash. No se encuentra buena concordancia.

El sistema tiene interés en la extracción de acetona y acetaldehído desde acetato de vinilo, con agua.

ISOBUTANOL-TETRACLOROETANO-ACETONA-AGUA

25 °C

Fritzsche y Stokton (1946)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Planos Acetona-Agua-Isobutanol/tetracloroetano = = 50/50, 70/30, 90/10.
	RECTAS DE REPARTO : No se deteterminan.

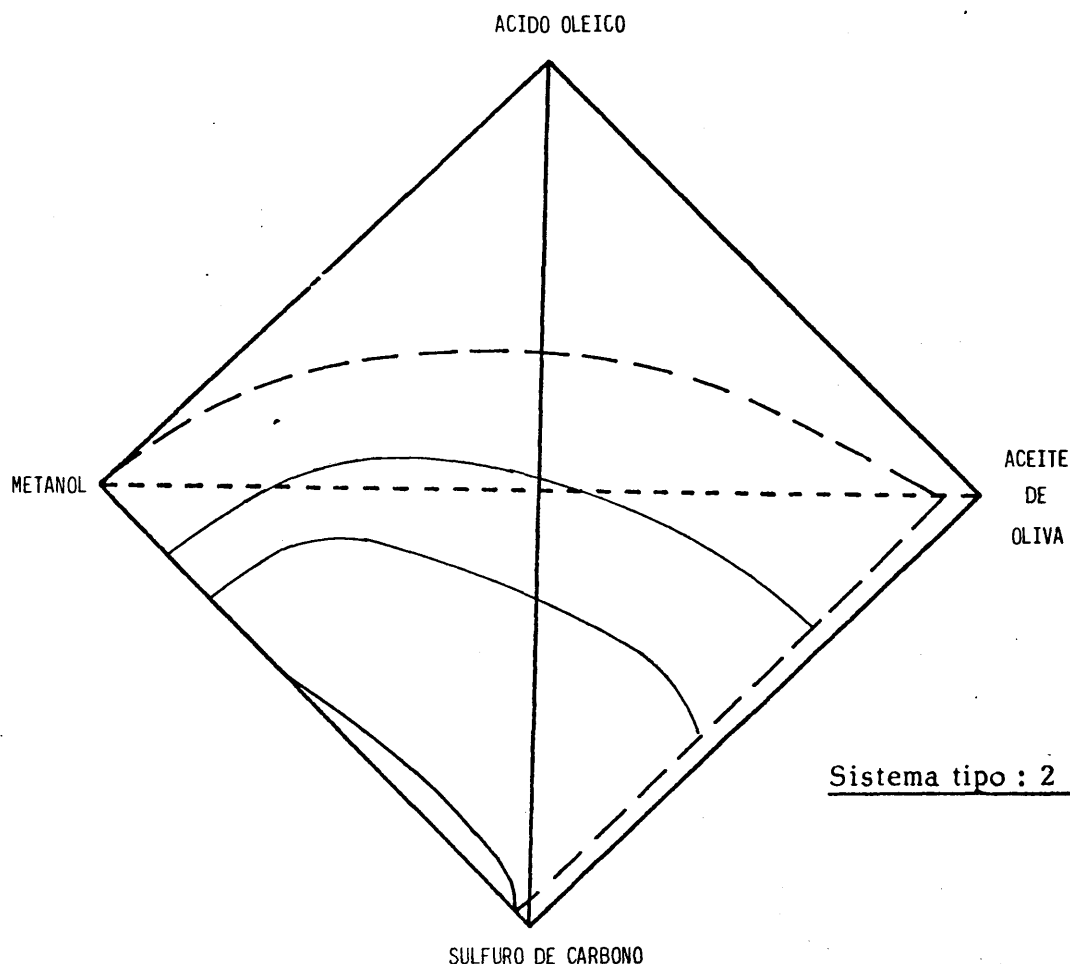
REPRESENTACIONES : Tetraédrica cualitativa.

CORRELACIONES : No se hacen

OBSERVACIONES

El sistema se estudia para aportar datos de equilibrio, no aportados hasta entonces, a una serie de mezclas acuosas conteniendo isobutanol y tetracloroetano.

Moreno y Crespi (1948)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Planos OAB, OA'B' y OPH, con O = acido oleico, A y A' = = Metanol/Sulfuro de carbono = 86/14 y 75.5/24.5, B y B' = = Aceite/Sul.de Carbono = 70/30 y 44/56, H=Aceite/Metanol
	RECTAS DE REPARTO : Dos rectas de reparto en cada uno de los dos primeros planos anteriores

REPRESENTACIONES : Tetraédrica cualitativa.

Proyección ortogonal sobre la base Aceite de Oliva-Sulfuro de Carbono-metanol

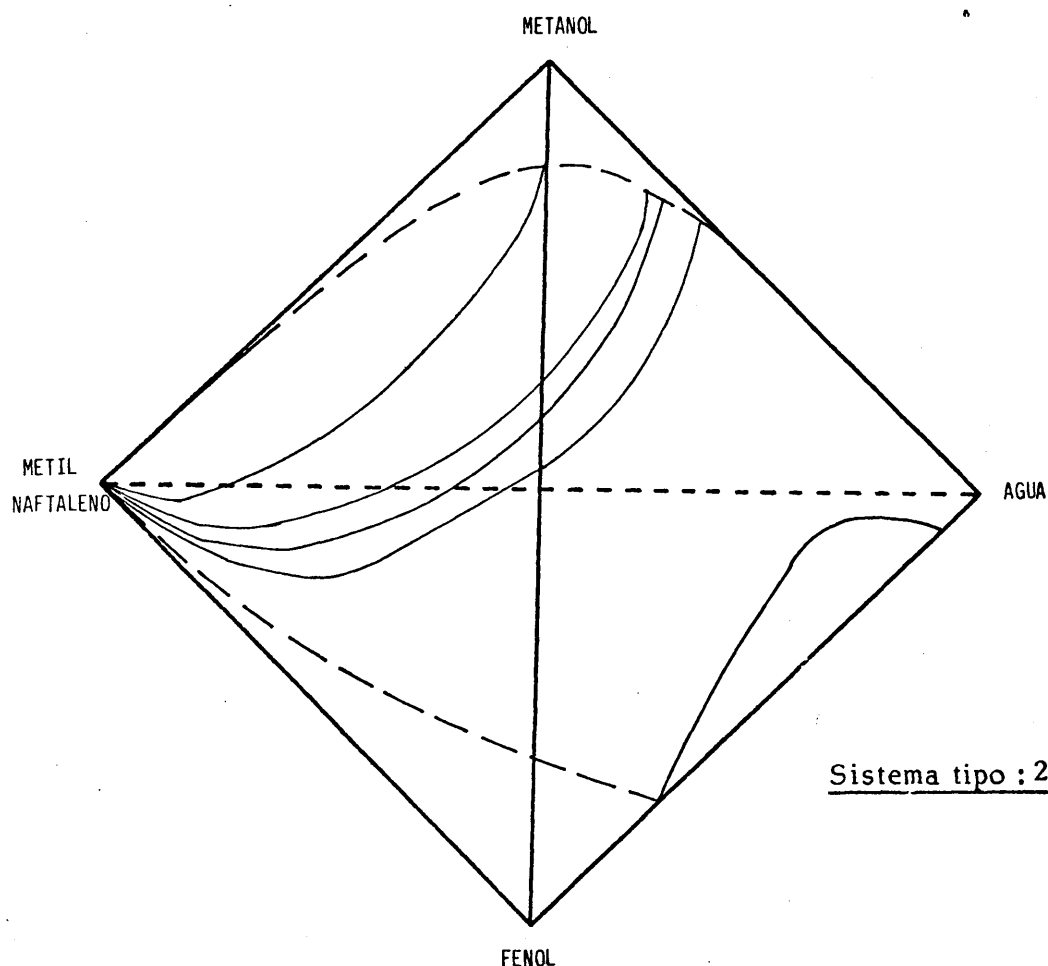
CORRELACIONES : Se encuentra que la distribución de los componentes entre las fases tiene lugar dentro de los planos determinados por el vértice ácido oleico y rectas de reparto de la cara opuesta

OBSERVACIONES

Los datos del ternario Metanol-Acido Oleico-Aceite de Oliva, que han servido para hacer la representación espacial, se han tomado del artículo de Rius y Moreno (1947).

La aplicación industrial del sistema es establecer los fundamentos para la desacidificación de aceite de oliva por extracción.

Prutton y col. (1950)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Planos Fenol-Metilnaftaleno-Metanol/Agua = 85.7/14.3, 73.4/26.6, 70/30, 62.4/37.6
	RECTAS DE REPARTO : Siete rectas de reparto en el plano: Fenol-Metilnaftaleno-Metanol/Agua = 70/30

REPRESENTACIONES : Tetraédrica cualitativa. Proyección cuantitativa en coordenadas triangulares Fenol-Metilnaftaleno-Metanol/Agua

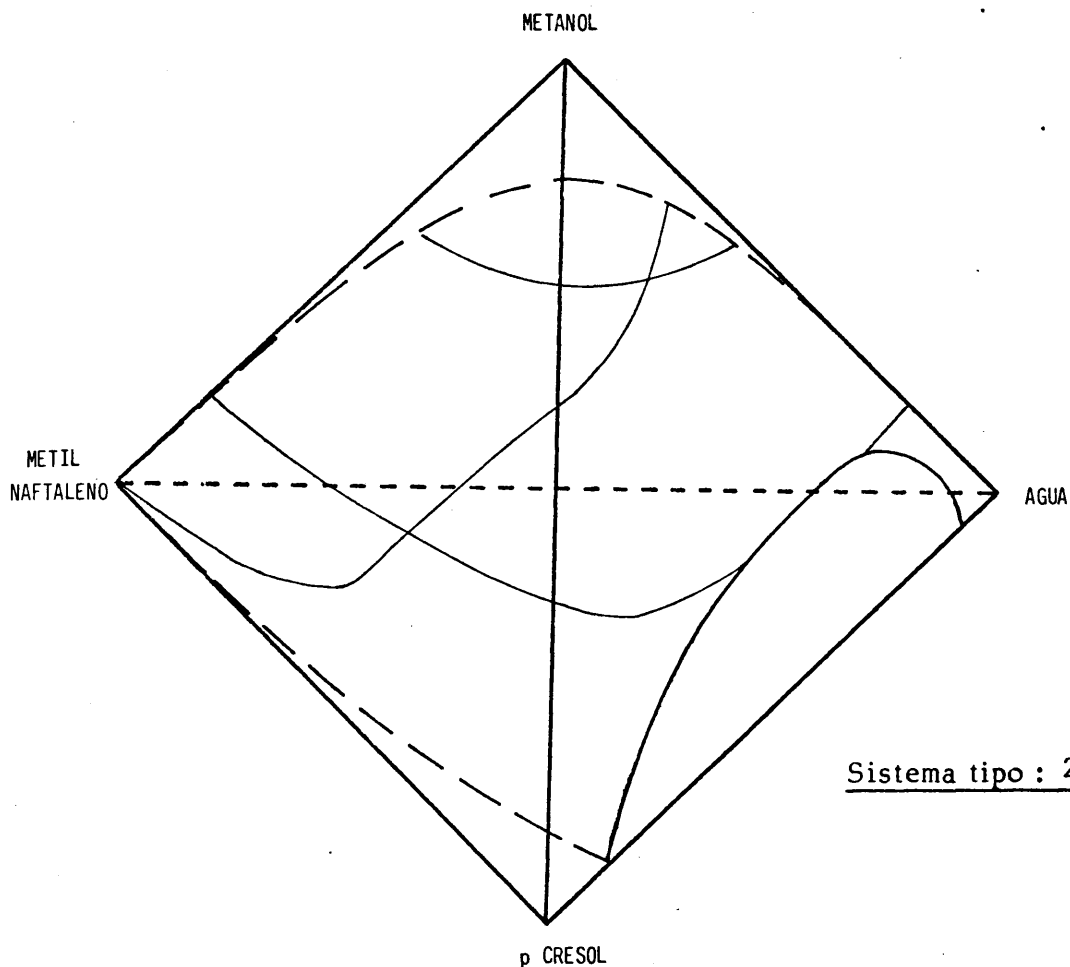
CORRELACIONES : No se hacen

OBSERVACIONES

Las composiciones conjugadas de las rectas cuaternarias se presentan admitiendo que la mezcla Metanol+Agua mantiene la misma proporción en ambas fases.

El sistema se estudia para ampliar los datos relativos a la extracción de compuestos fenólicos desde los alquitranes.

Prutton y col. (1950)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Plano p Cresol-Metilnaftaleno-Metanol/Agua = 70/30 Otros dos planos con % Metanol = 20 y 60 = constante
	RECTAS DE REPARTO : Doce en total. Para cinco de ellas se da la composición completa. Otras siete se presentan con relación Metanol/Agua constante.

REPRESENTACIONES : Tetraédrica cualitativa.
En coordenadas triangulares pCresol-Metilnaftaleno-Metanol/Agua.

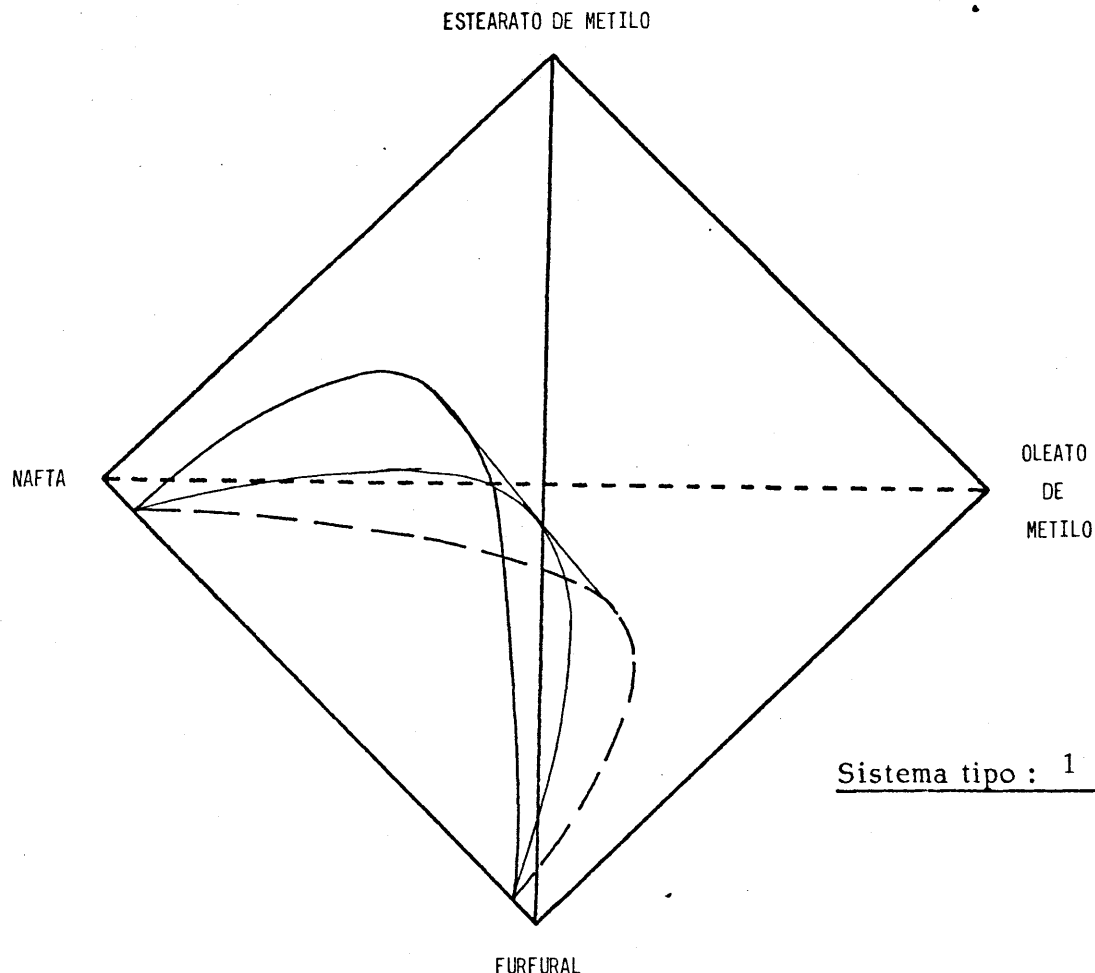
CORRELACIONES : No se hacen

OBSERVACIONES

Un grupo de rectas de reparto cuaternarias se presentan admitiendo que la proporción Metanol/Agua de la mezcla inicial, se mantiene en las fases conjugadas.

El sistema es de aplicación industrial en la extracción de compuestos fenólicos.

Rius y Crespi (1953)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Plano Nafta-Furfural-Estearato/Oleato = 49.8/50.2 Plano Estearato-Oleato-Nafta/Furfural = 50/50
	RECTAS DE REPARTO : Siete en total en dos series. Un grupo de cuatro con las mezclas iniciales con la relación Estearato/Oleato = 49.8/50.2 y las otras tres con Nafta/Furfural = 3/7

REPRESENTACIONES : Tetraédrica cualitativa y distintas proyecciones ortogonales sobre una cara del tetraedro

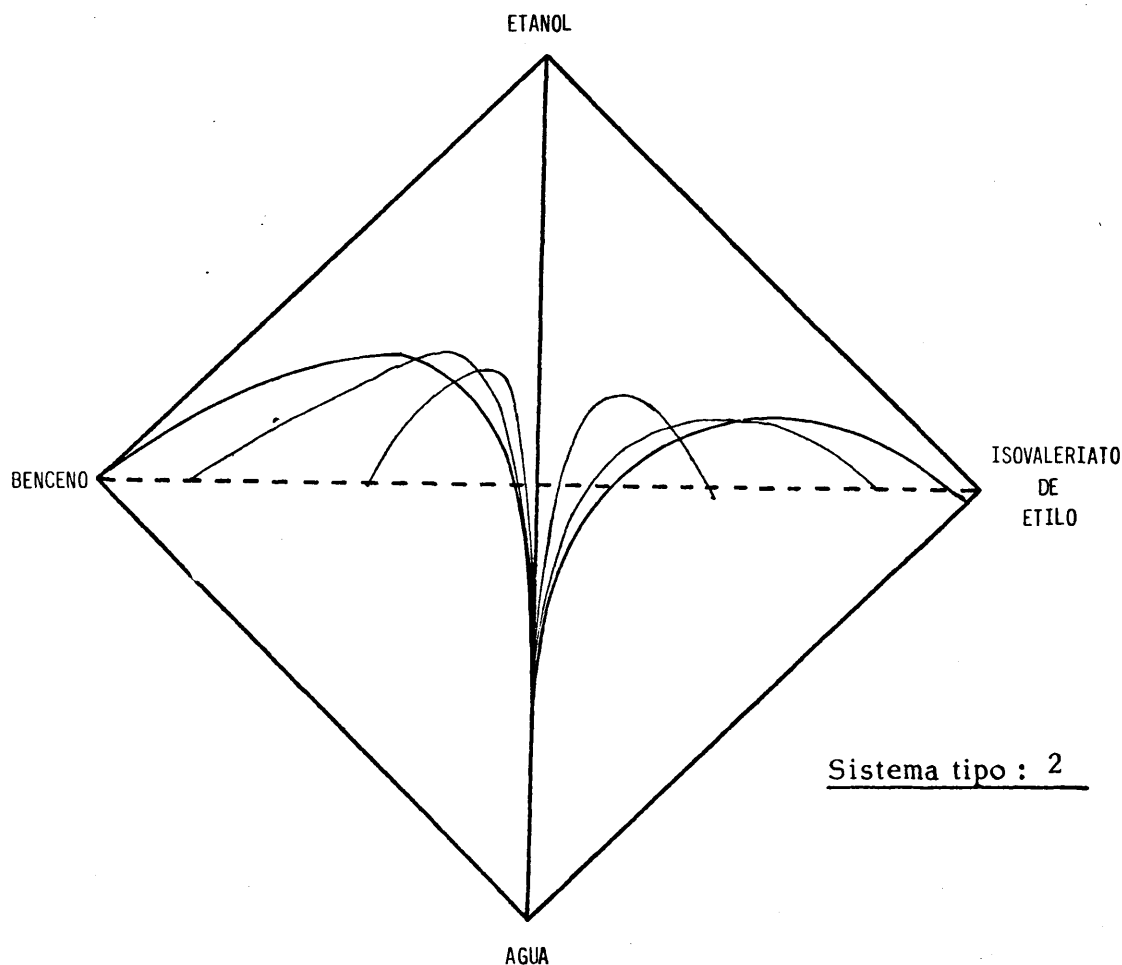
CORRELACIONES : Se comprueba gráficamente si las series de rectas de reparto están contenidas en planos dentro del tetraedro.

OBSERVACIONES

Se toma como "nafta" una fracción del petróleo que destila entre 64 y 80°C

El interés industrial del sistema es el fraccionamiento mediante extracción líquido-líquido de la mezcla de monoésteres con el doble disolvente nafta-furfural

Chang y Moulton (1953)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Planos Agua-Etanol-Benceno/Isovaleriato de Etilo = 1/9, 3/7, 5/5, 7/3, 9/1.
	RECTAS DE REPARTO : Un total de 22 rectas de reparto obtenidas a partir de mezclas globales iniciales en las que se hace variar sistemáticamente la proporción de etanol y la relación Benceno/Isovaleriato de Etilo

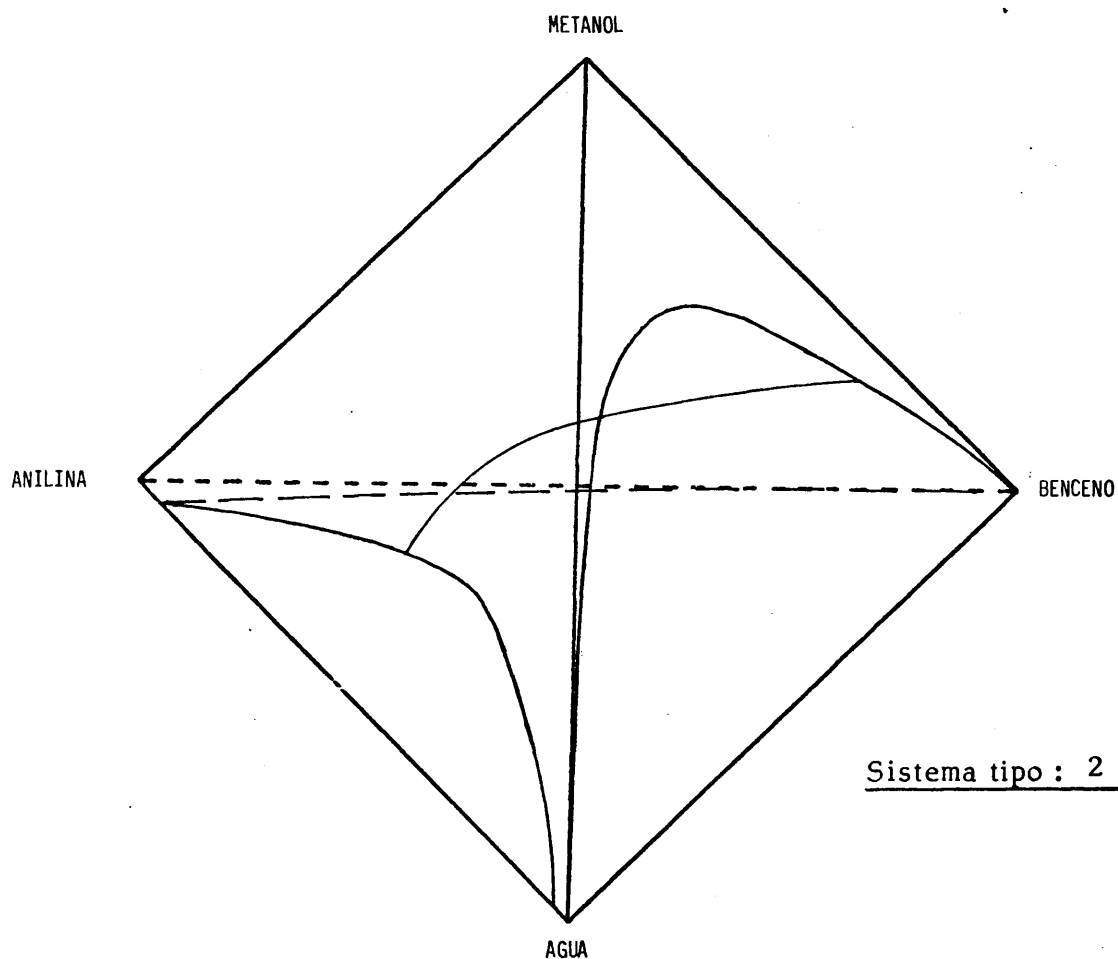
REPRESENTACIONES : Se propone un nuevo método de representación que permite la interpolación de composiciones en equilibrio. (Apartado 2.2.2.2)

CORRELACIONES : Se establecen correlaciones geométricas para sistemas del tipo 2 que permiten obtener la superficie de solubilidad y los puntos críticos cuaternarios, a partir de datos ternarios.

OBSERVACIONES

Con el estudio del sistema se busca encontrar propiedades para los sistemas cuaternarios del tipo 2. Junto con este sistema se analizaron también algunos puntos de equilibrio de otros sistemas similares: Agua-Tolueno-Isovaleriato de Etilo-Etanol, Agua-Benceno-Tolueno-Etanol y Agua-Benceno-Tolueno-Ácido Acético. La generalización a otros sistemas de las correlaciones propuestas, se discute en el apartado 4.2.1

Francis (1954)

Sistema tipo : 2

RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Se dan las composiciones de los puntos de pliegue y grupos de puntos en zonas de la superficie que presentan igual densidad.
	RECTAS DE REPARTO : Cuatro rectas de reparto en el plano Anilina-Benceno-Agua/Metanol = 30/70

REPRESENTACIONES : Se presenta fotografía de un modelo sólido tetraédrico.

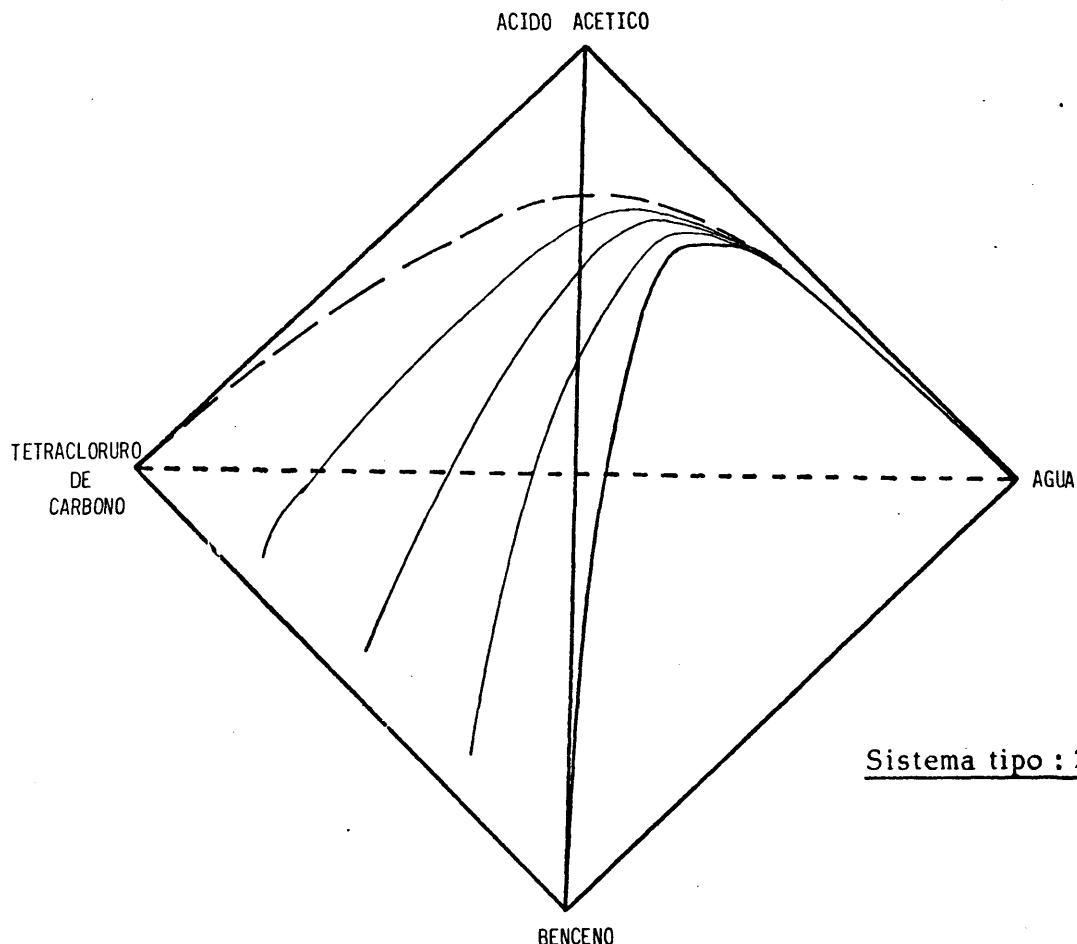
CORRELACIONES : No se hacen

OBSERVACIONES

El sistema tiene un interés teórico relacionado con el conocimiento de los sistemas del tipo 2.

Se considera un sistema típico para la extracción de un aceite con una mezcla de solventes, uno miscible con el aceite y el otro nó.

Prince (1954), Prince y Hunter (1957)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Planos Ac. Acético-Agua-Tetracloruro de Carbono/ /(Benceno+Tetracloruro de Carbono) = 12.4, 25.0, 37.4, 50.0, 62.5, 75.2, 87.8.
	RECTAS DE REPARTO : Un total de 24 rectas de reparto en tres grupos para los que las mezclas globales iniciales se preparaban con la relación Tetracloruro de Carbono/Benceno = 0,33, 1.0 y 3.0

REPRESENTACIONES : Proyecciones de las rectas de reparto sobre distintos planos ternarios.

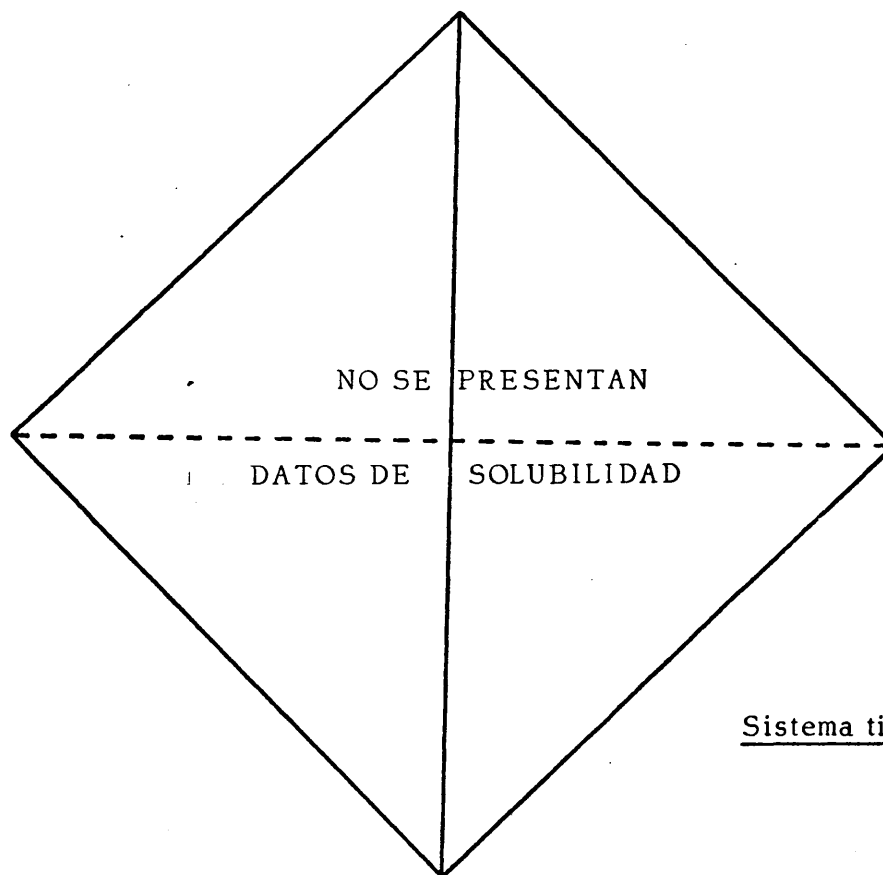
CORRELACIONES : Se proponen correlaciones empíricas de tipo analítico y geométrico.
(Apartado 2.4.1.1)

OBSERVACIONES

Se aplican las correlaciones geométricas de Chang y Moulton (1953) encontrando pequeñas pero sistemáticas desviaciones entre valores experimentales y calculados.

Se intenta encontrar nuevos métodos de predicción para sistemas del tipo 2. En este sentido se propone una correlación analítica lineal que es una extensión a sistemas cuaternarios de la correlación propuesta por Hand (1930) para sistemas ternarios

Havel y Andrle (1961)



Sistema tipo : 2

RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : No se determina por separado.
	RECTAS DE REPARTO : Se presentan en forma gráfica siguiendo la sistemática propuesta por Chang y Moulton (1953)

REPRESENTACIONES : Prismática cualitativa.

CORRELACIONES : Se utiliza la correlación gráfica de datos de equilibrio de cada fase propuesta por Chang y Moulton.

OBSERVACIONES

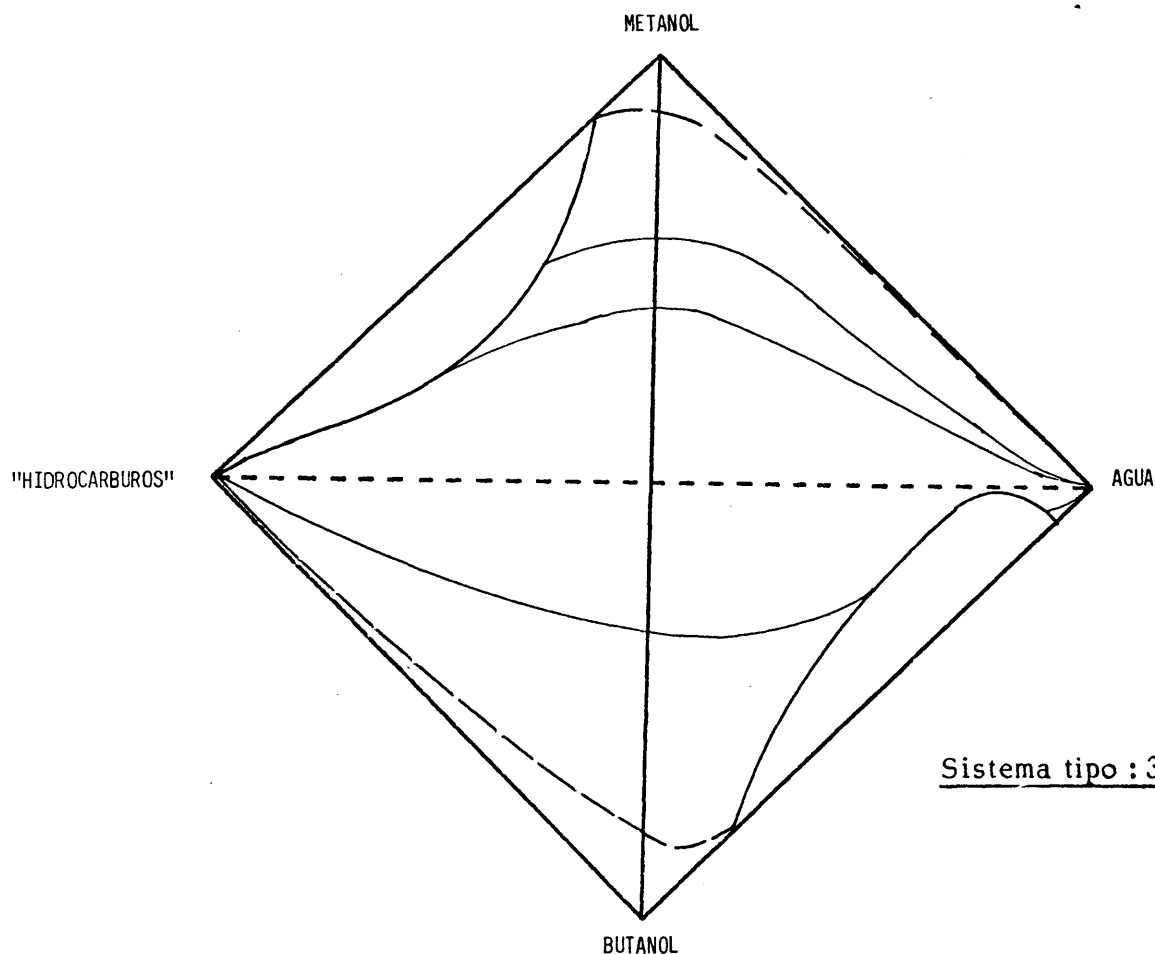
La forma de representar los resultados experimentales permite una adecuada interpolación entre las composiciones de equilibrio.

El sistema tiene interés industrial en la evaluación de las condiciones óptimas de separación del metanol que queda en exceso, durante la obtención del dimetiltereftalato a partir de p xileno y ácido p toluoílico, y, posterior metilación.

METANOL-AGUA-BUTANOL-"HIDROCARBUROS"

30 °C

Mi Edelberg y col. (1961)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Planos Butanol-"Hidrocarburos"-Metanol/Agua = 10/90, 25/75, 50/50, 75/25, y Agua- "Hidrocarburos"-Metanol/Butanol = 25/75, 50/50, 75/25, 85/15.
	RECTAS DE REPARTO : Ocho, sin especificar criterio de selección

REPRESENTACIONES : Tetraédricas, con curvas de proporciones constantes para los compuestos metanol, butanol e "hidrocarburos".

CORRELACIONES : No se hacen.

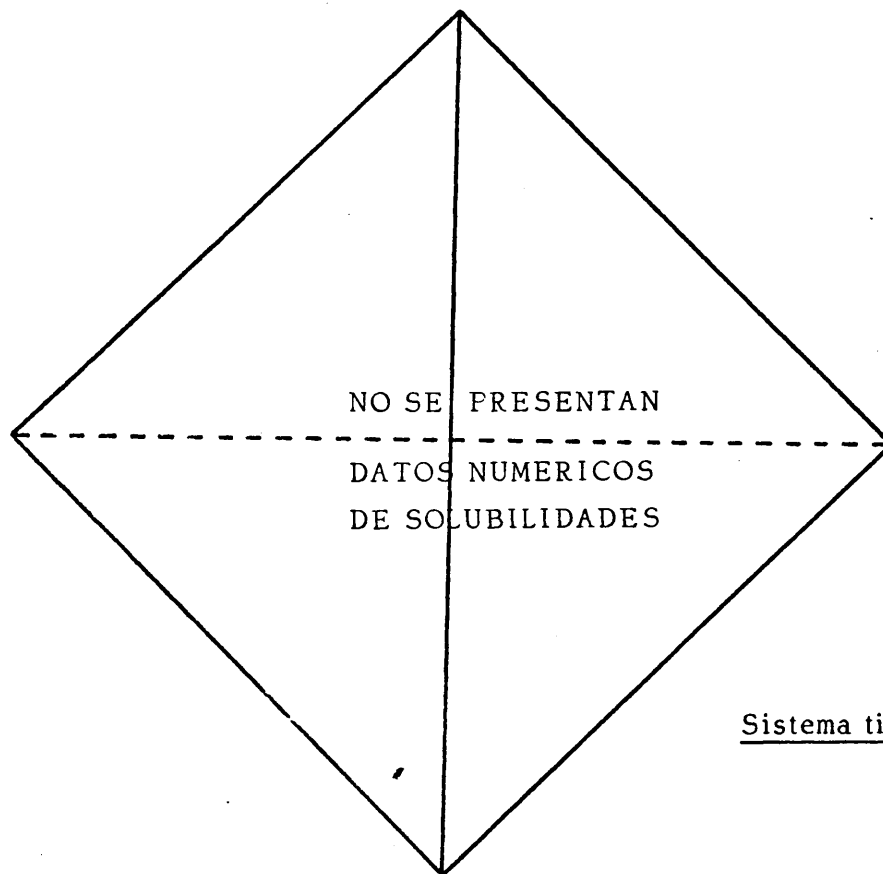
OBSERVACIONES

El compuesto "hidrocarburos" tiene una composición en volumen de 86% hidrocarburos saturados, 4% de olefinas y 10% aromáticos.

El sistema se estudia para observar el efecto que produce la adición de metanol a la mezcla azeotópica formada por Butanol-Agua-"Hidrocarburos". Se buscan las condiciones para la separación mas económica de dicha mezcla.

AGUA-ACETONA-ETANOL-BUTANOL	25 °C
-----------------------------	-------

Solomko y col. (1962)



Sistema tipo : 1

RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Planos Agua-Acetona-Etanol/(Etanol+Butanol) = = 5.08, 9.66, 15.03, 20.16, 26.69.
	RECTAS DE REPARTO : En cada uno de los planos anteriores 4 o 5 rectas de reparto hasta un total de 23.

REPRESENTACIONES : Tetraédrica cualitativa. Proyección ortogonal sobre la base
ternaria Acetona-Etanol-Butanol

CORRELACIONES : No se hacen

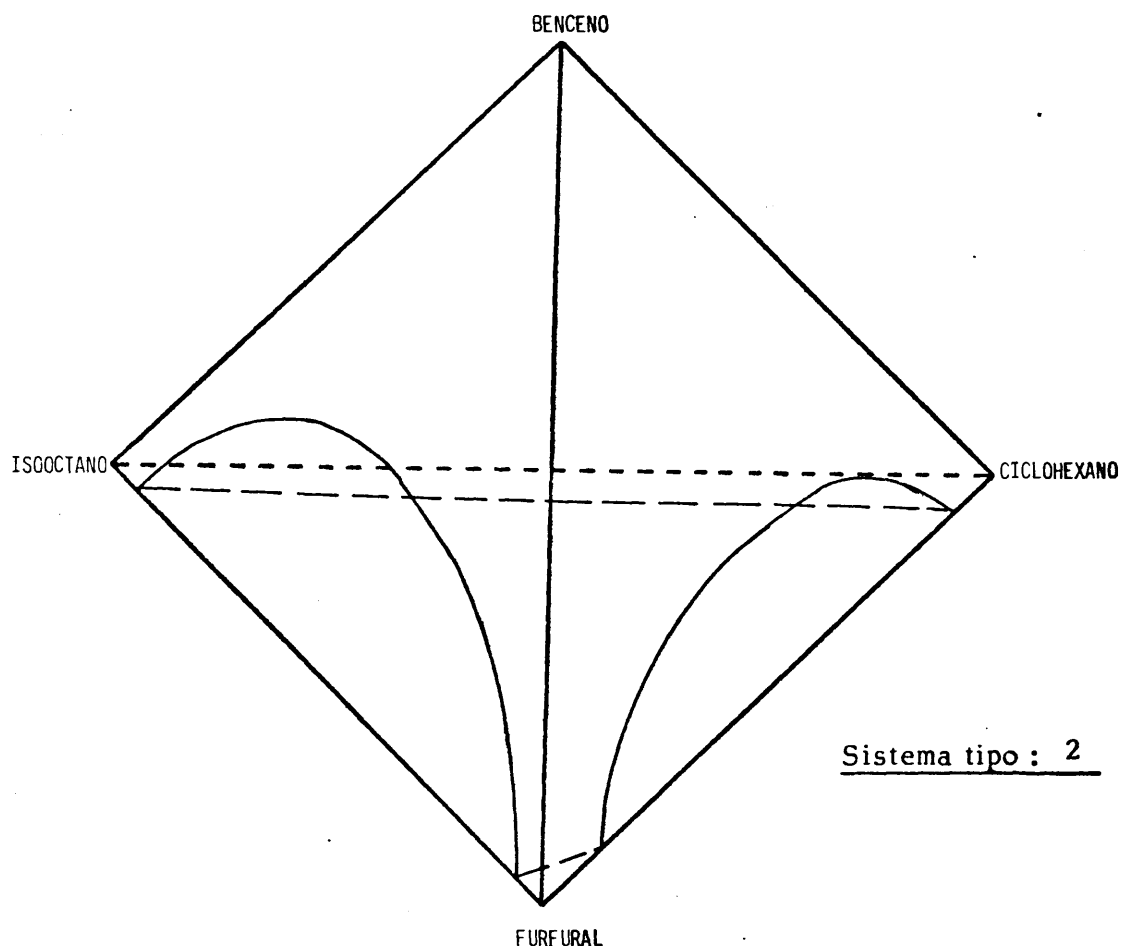
OBSERVACIONES

Los datos de la superficie de solubilidad se dan en forma gráfica.

Se calculan dos rectas de reparto teóricas por los métodos de Hunter (1942) y Smith (1944), basados en las predicciones de Brancker, Hunter y Nash (1940). Los resultados se comparan con los obtenidos experimentalmente, comprobándose buena concordancia con los datos calculados por el método de Hunter y mucha desviación en el cálculo realizado por el método de Smith.

El sistema es de interés industrial en la producción de acetona y butanol.

Henty y col. (1964)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Se determina por separado pues es necesaria para el método de análisis seguido en la determinación de las composiciones en equilibrio. No se dan datos.
	RECTAS DE REPARTO : Un total de 23 rectas en tres grupos para los que varía la relación entre los compuestos de la mezcla inicial.

REPRESENTACIONES : Tetraédrica cualitativa

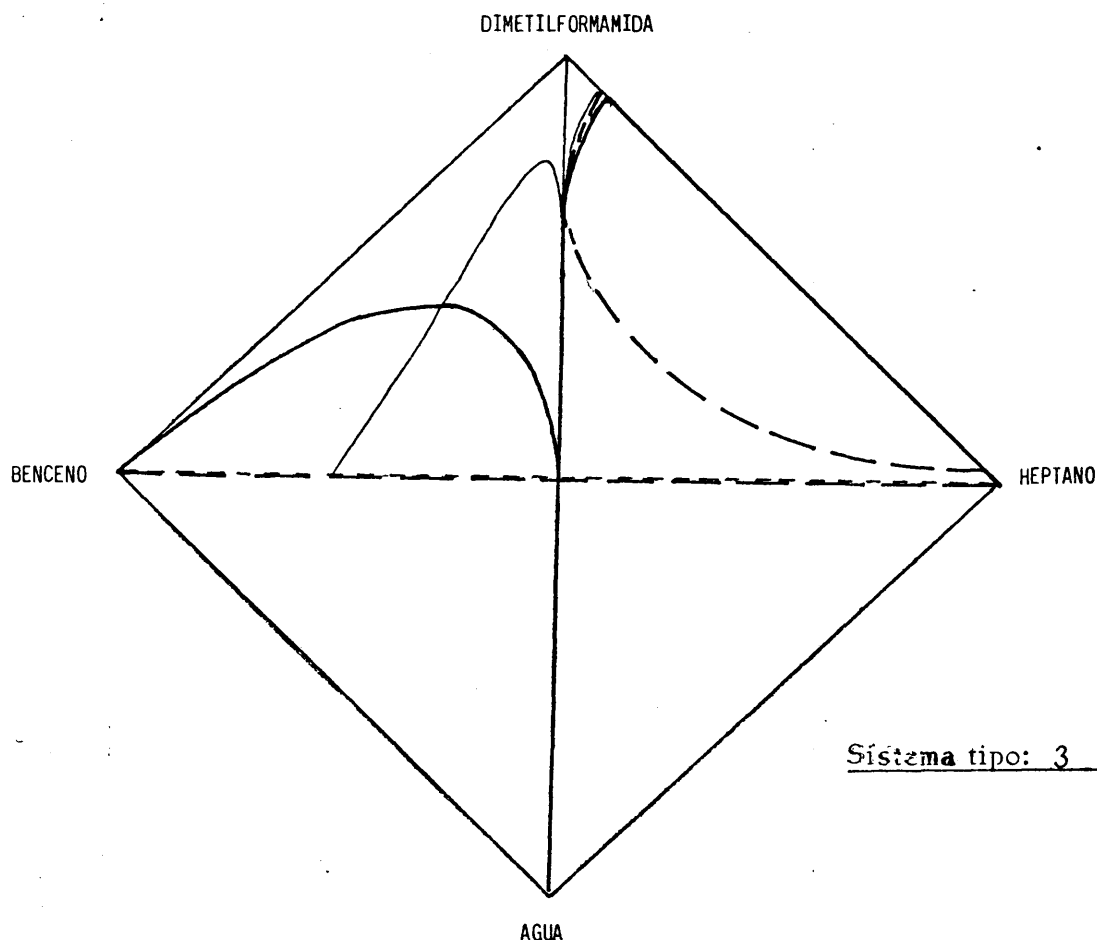
CORRELACIONES : Se deduce una expresión analítica para correlacionar la concentración de benceno a partir de datos ternarios

OBSERVACIONES

Se aplica la correlación geométrica de Chang y Moulton (1953), encontrando buena reproducción entre datos experimentales y calculados, unicamente para la fase furfural.

El sistema se elige para comprobar los métodos de correlación de Prince a sistemas no acuosos. También porque el furfural se usa como solvente en la separación de hidrocarburos no aromáticos.

Steib (1965)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD: Planos Dimetilformamida-Agua-Benceno/Heptano= 75/25, 50/50 y 25/75 a 20, 40 y 60 °C
	RECTAS DE REPARTO: Se toman las mezclas globales iniciales en la relación DMF/Agua = 86/14 y 80/20 para las temp. de 20 y 40 °C DMF/Agua = 80/20 a la temperatura de 40 °C

REPRESENTACIONES : Tetraédrica esquemática y proyecciones de las rectas de reparto en coordenadas triangulares Benceno-Heptano-(DMF + Agua)

CORRELACIONES : Se representa el diagrama de selectividad del benceno

OBSERVACIONES

De las tres temperaturas a que se determina la superficie de solubilidad, aquí se ha elegido 20 °C para hacer la representación cuantitativa.

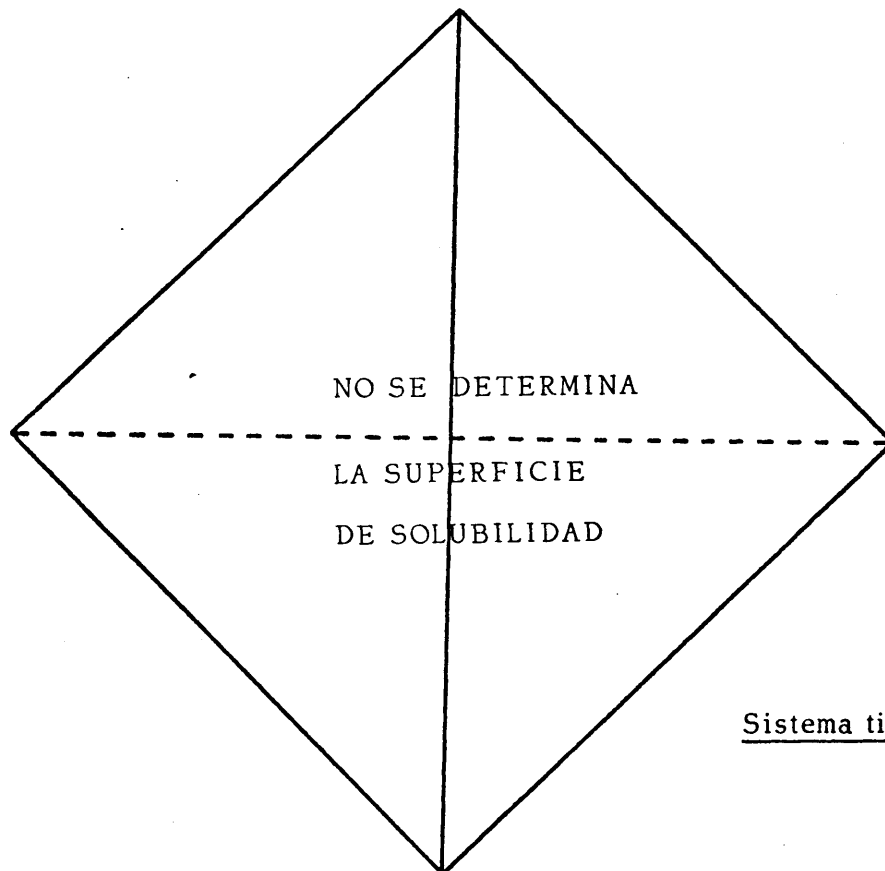
El sistema es de interés industrial en la extracción de aromáticos usando dimetilformamida.

Se buscan las mejores condiciones para la extracción , comparando el diagrama de selectividad del benceno para el ternario Benceno-Heptano-DMF y los planos cuaternarios con DMF/Agua = 86/14 y 80/20

PIRIDINA-TOLUENO-ETANOL-AGUA

25 °C

Riebling y Conti (1967)



Sistema tipo : 1

RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Se determinan cuatro puntos de forma cualitativa.
	RECTAS DE REPARTO : Se determinan cinco rectas de reparto experimentalmente. Se calculan 41 rectas teóricas utilizando el método gráfico de Hunter (1942).

REPRESENTACIONES : Tetraédrica cualitativa.

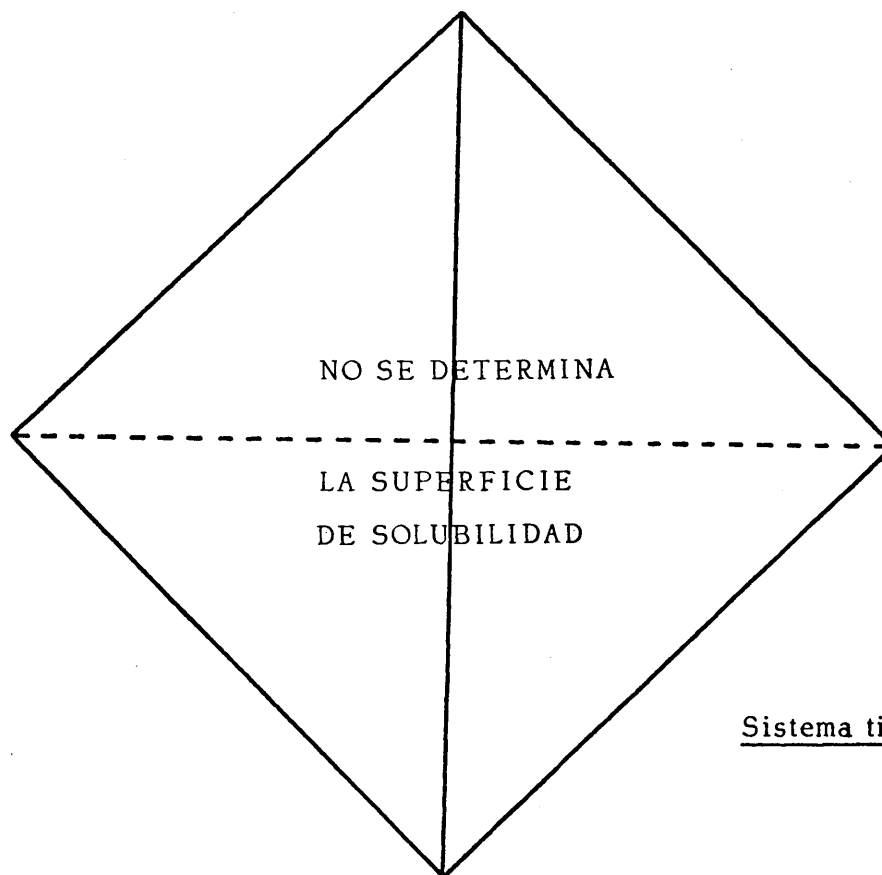
CORRELACIONES : Se aplican las predicciones geométricas de Brancker, Hunter y Nash (1940).

OBSERVACIONES

Se hace la comparación entre los valores de equilibrio obtenidos experimentalmente y los calculados. Para la superficie de solubilidad se encuentra buena concordancia. Para las rectas de reparto hay buena agrupación excepto en la proporción de etanol, cuyo valor real es mayor del predicho para la fase acuosa y menor para la fase orgánica.

El interés del estudio es aplicar los citados métodos de predicción.

Riebling y Conti (1967)

Sistema tipo : 1

RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Se determinan cuatro puntos de forma cualitativa.
	RECTAS DE REPARTO : Se analizan cinco rectas de reparto. Se calculan teóricamente 41 rectas de reparto utilizando el método de Hunter.(1942).

REPRESENTACIONES : Tetraédrica cualitativa.

CORRELACIONES : Se aplican al sistema las correlaciones de predicción de Brancker, Hunter y Nash (1940).

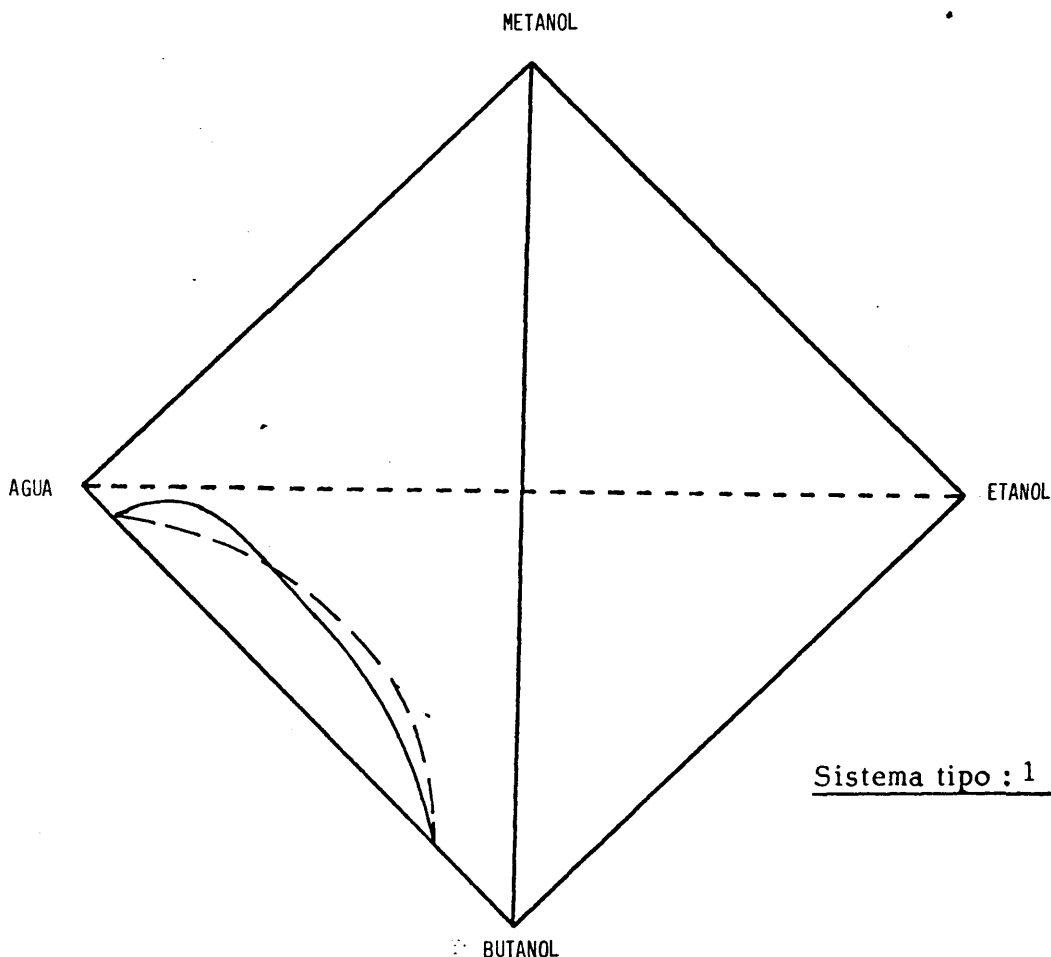
OBSERVACIONES

Se hace la comparación entre los valores de equilibrio obtenidos experimentalmente y los calculados.
No se encuentra buena concordancia ni para los puntos de la superficie de solubilidad ni para las rectas de reparto.

El interés del estudio es aplicar los citados métodos de predicción.

AGUA-METANOL-ETANOL-BUTANOL	25 °C
-----------------------------	-------

Frolov y col. (1968)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Un total de 24 puntos en ocho grupos con la relación Agua/Butanol = constante.
	RECTAS DE REPARTO : No se determinan

REPRESENTACIONES : Se representa la superficie de solubilidad por el método de dos triángulos con un lado común (Apartado 2.2.2.1)

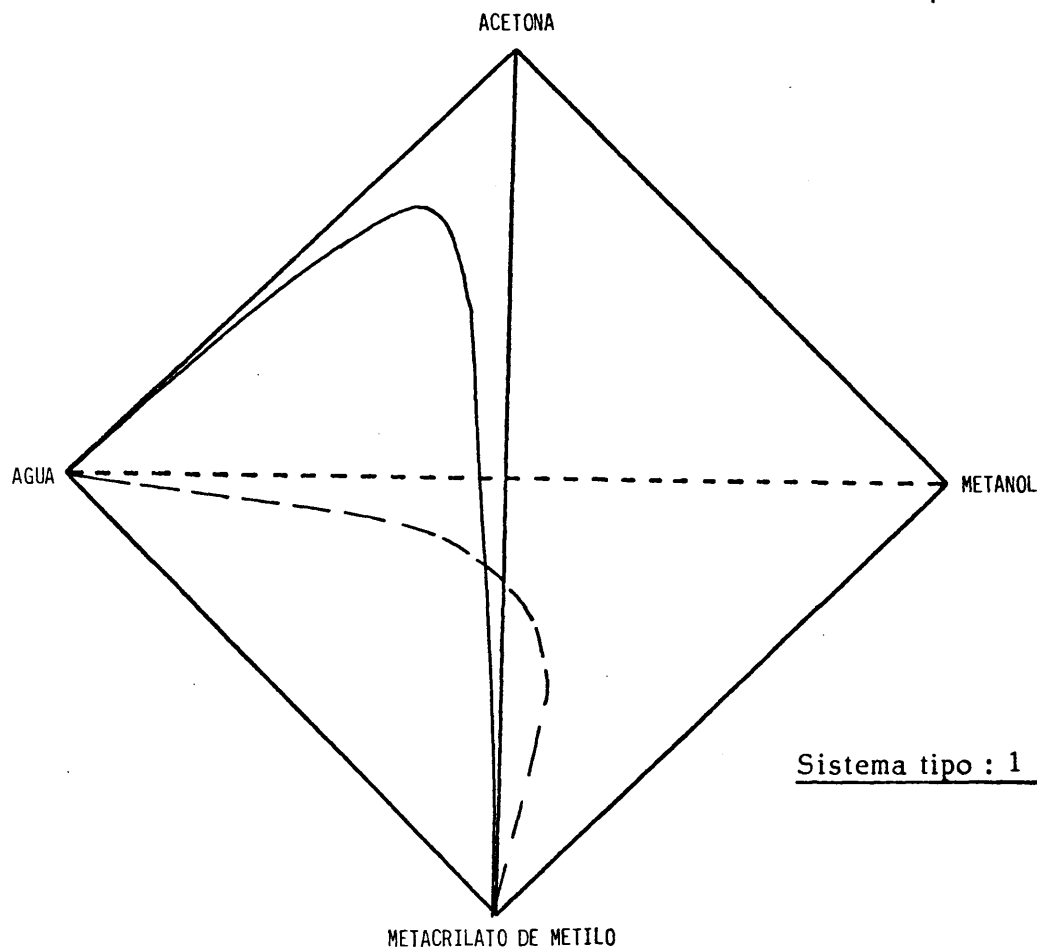
CORRELACIONES : No se hacen.

OBSERVACIONES

Se describe una forma original de representar cuantitativamente la superficie de solubilidad. El método desarrollado utiliza coordenadas triangulares rectangulares y es similar al descrito en el apartado 2.2.2.1 del presente trabajo.

El objeto del estudio es la aplicación del método de representación al sistema.

Bandrowski y col. (1970)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Un total de 15 puntos agrupados para cinco valores constantes de la relación Agua/Metacrilato de Metilo
	RECTAS DE REPARTO : No se determinan

REPRESENTACIONES : Se representa la superficie de solubilidad utilizando el método de Frolov. (Apartado 2.2.2.1)

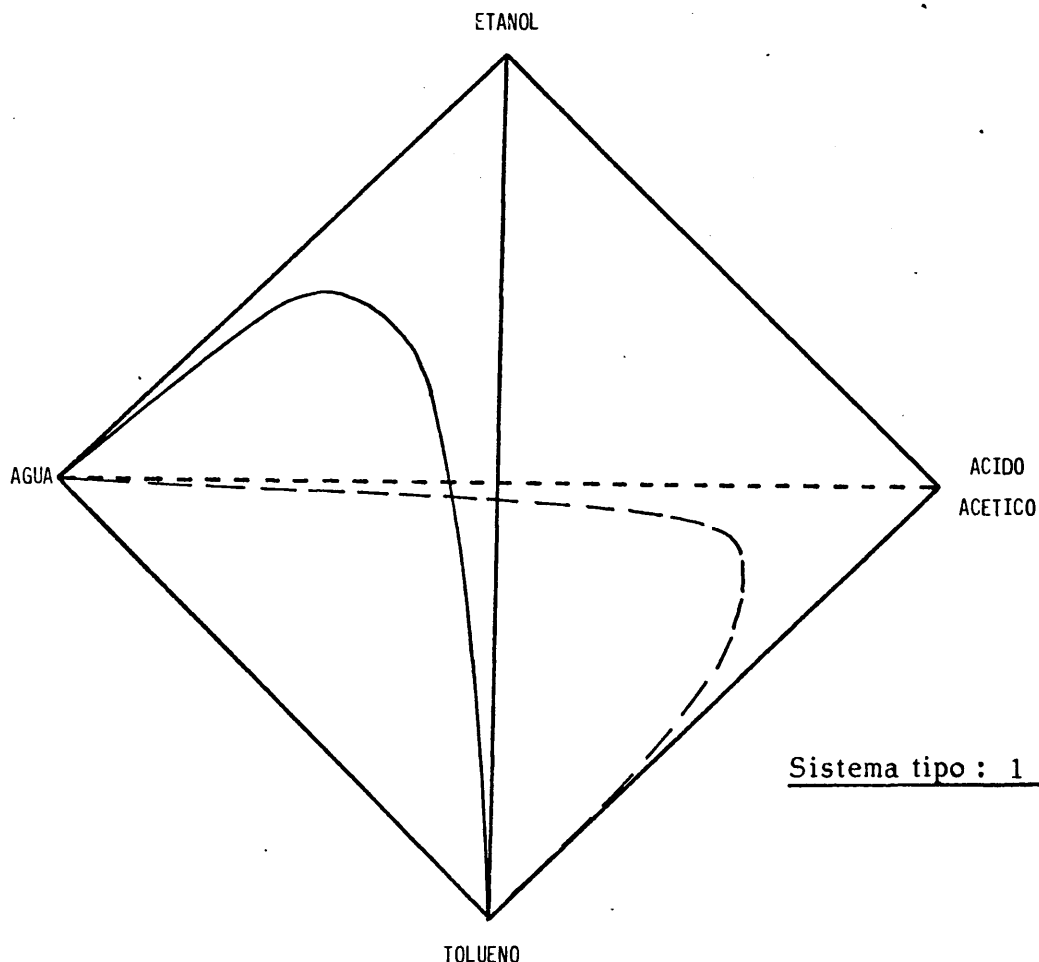
CORRELACIONES : No se hacen

OBSERVACIONES

Se discute el método de representación cuantitativa de la superficie de solubilidad en el que se utilizan como coordenadas dos triángulos rectángulos con un lado común. Se presentan las ecuaciones de transformación.

El sistema es de interés industrial en el proceso de obtención de metacrilato de metilo, en el que se forma un azeótropo ternario Metacrilato de Metilo-Metanol-Agua.

Frolova y col. (1971)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Un total de 42 puntos en siete grupos para los que la relación Agua/Tolueno es constante.
	RECTAS DE REPARTO : No se analiza separadamente su composición. Se dan relaciones gráficas de densidades e índices de refracción que permiten su cálculo.

REPRESENTACIONES : De la superficie de solubilidad . Se utiliza el método de los dos triángulos rectángulos con un lado común.

CORRELACIONES : Entre las propiedades físicas, densidad e índice de refracción, de las fases conjugadas.

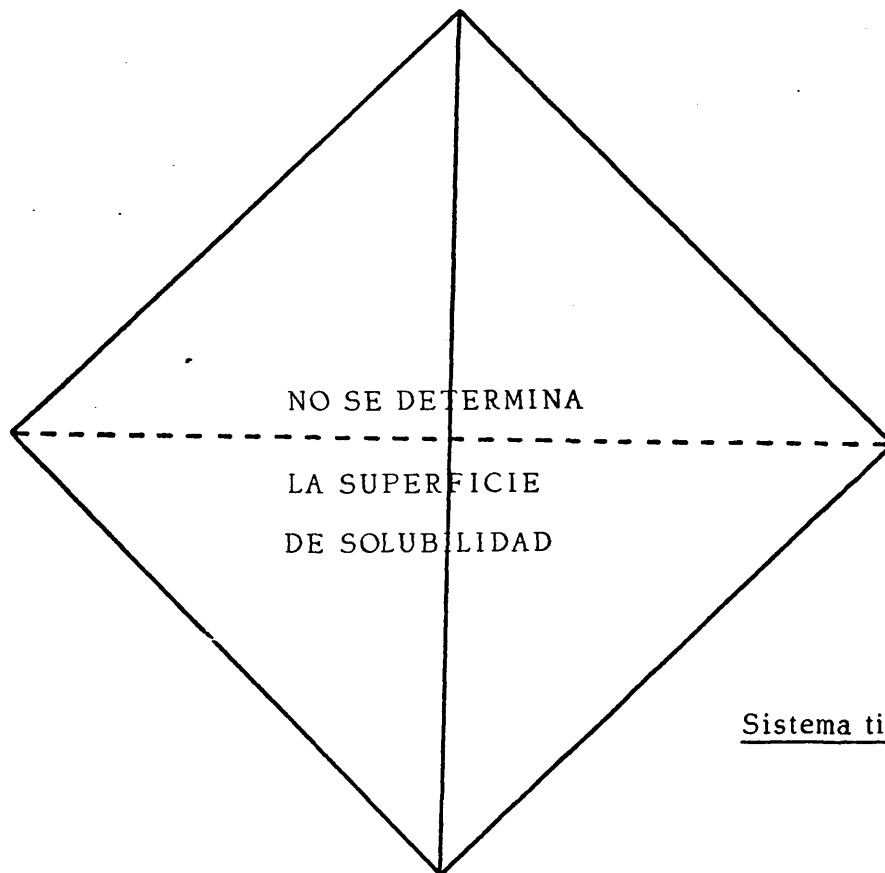
OBSERVACIONES

Debido a que todos los datos de solubilidad se presentan en forma gráfica, la representación de las caras ternarias que se ha realizado, sólo puede considerarse semicuantitativa.

Se usa la medida de dos propiedades físicas, densidad e índice de refracción, para construir diagramas que se pueden utilizar para calcular cuantitativamente la composición de fases conjugadas. Previamente es necesario medir la densidad e índice de refracción de cada una de las fases.

El interés del sistema consiste en desarrollar el método citado.

Kamaerskaya y col. (1973)



Sistema tipo : 1

RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : No se determina por separado.
	RECTAS DE REPARTO : No se analizan las composiciones de las fases conjugadas. Se dan relaciones gráficas de índices de refracción.

REPRESENTACIONES : No se hacen .

CORRELACIONES : De los índices de refracción para un conjunto de rectas de reparto que abarcan toda la región heterogénea.

OBSERVACIONES

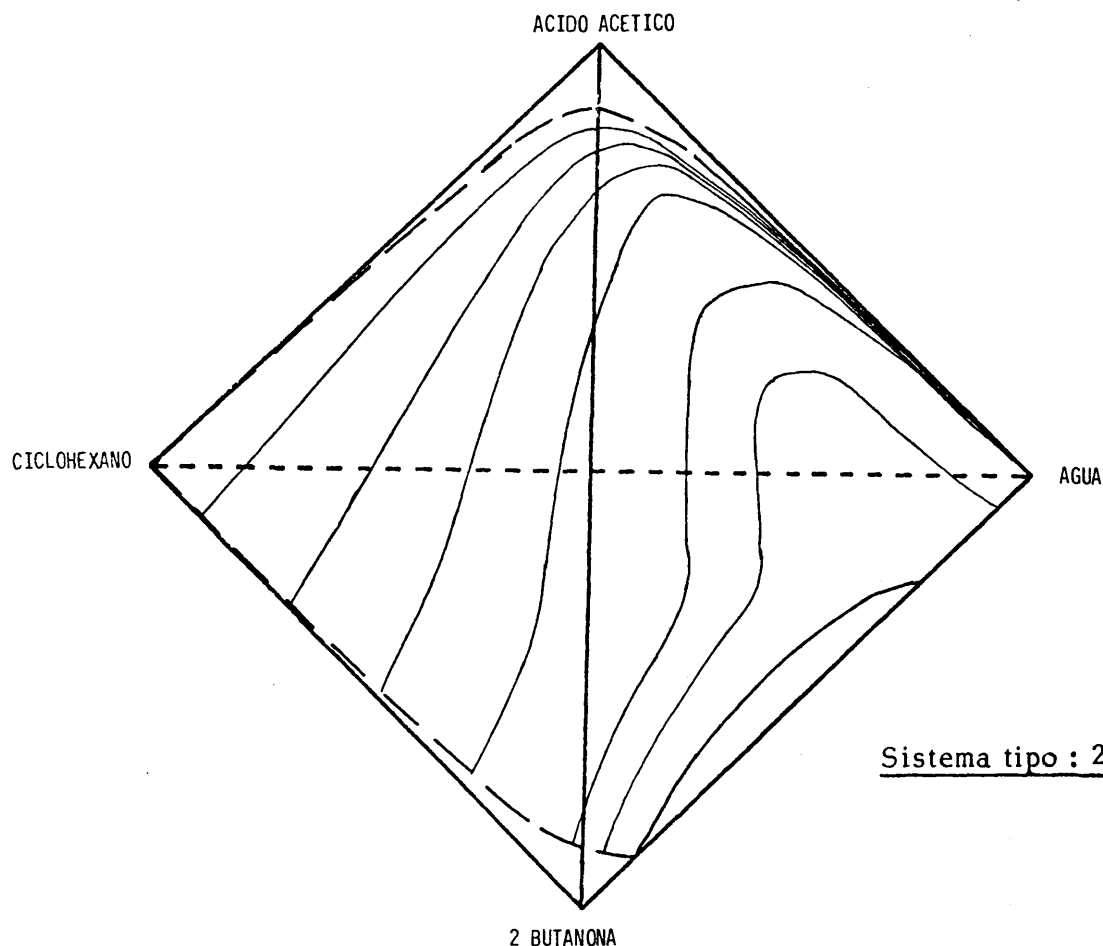
Se aplica un método propuesto por Mertslin (1970) que, basandose exclusivamente en la medida de propiedades físicas, permite calcular las composiciones en equilibrio. Para obtener cualquier recta de reparto es preciso medir previamente, el índice de refracción de las fases conjugadas.

El interés del sistema es la aplicación del citado método.

ACIDO ACETICO-CICLOHEXANO-AGUA-2 BUTANONA

25 °C

Reus (1978)



Sistema tipo : 2

RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Planos Acido Acético-Agua-2 Butanona/Ciclohexano = = 1/9, 3/7, 5/5, 7/3, 9/1, 19/1.
	RECTAS DE REPARTO : No se determinan.

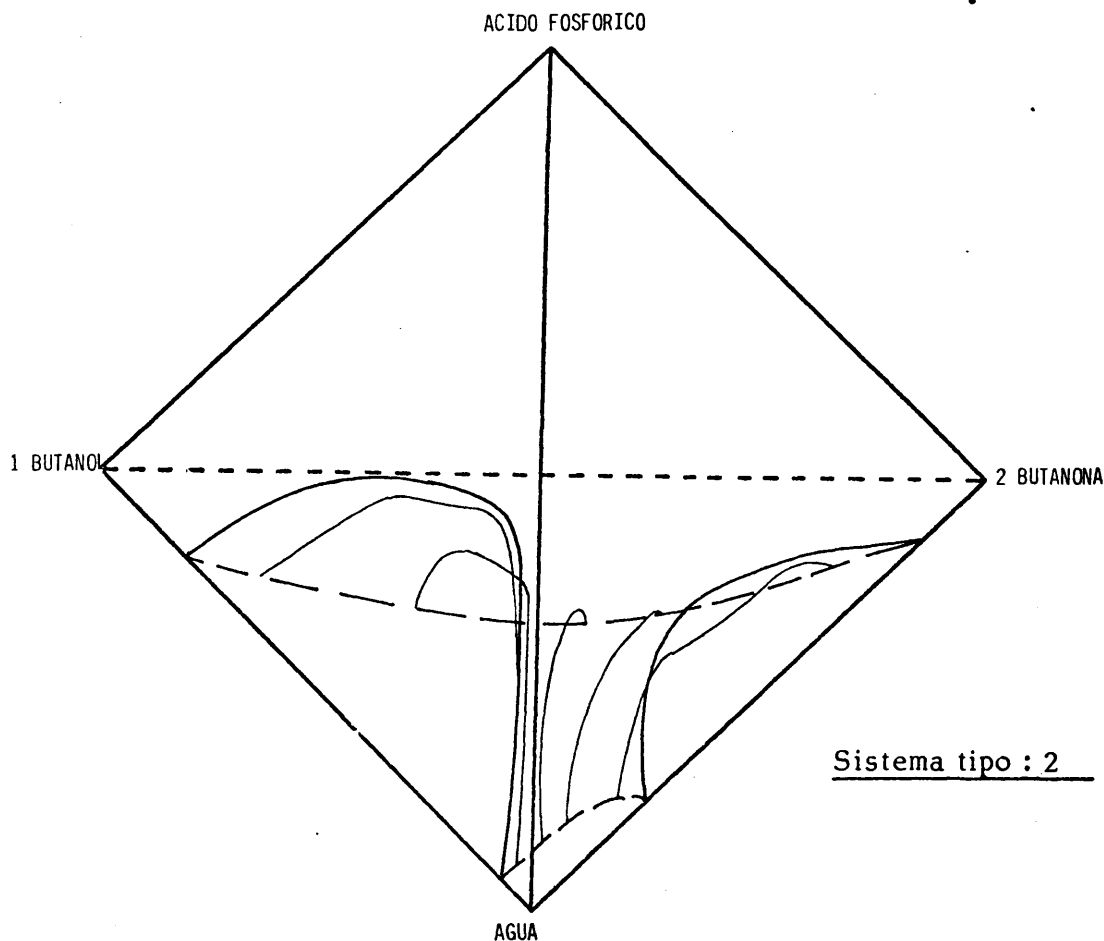
REPRESENTACIONES : Se presenta fotografía de un modelo sólido prismático.
Proyecciones en coordenadas triangulares. .

CORRELACIONES : No se hacen

OBSERVACIONES

El sistema se determina para estudiar el comportamiento de los sistemas del tipo 2, cuando uno de los pares presenta una apreciable zona de solubilidad mutua, que es el caso del par Agua-2 Butanona.

Galán (1979)



RESULTADOS EXPERIMENTALES	SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD : Planos Acido Fosfórico-Agua-1 Butanol/2 Butanona = = 9/1, 7/3, 5/5, 3/4, 3/7, 1/9.
	RECTAS DE REPARTO : Eligiendo la mezcla global inicial en los planos citados, se determina para cada uno de ellos de dos a siete rectas.

REPRESENTACIONES : Prismática y tetraédrica cualitativas.

Proyecciones de la superficie de solubilidad y rectas de reparto

CORRELACIONES : Se aplican las correlaciones de Chang y Moulton (1953)

OBSERVACIONES

Se discute la discrepancia entre la superficie de solubilidad obtenida experimentalmente y la que se obtendría si se cumpliera la predicción de Chang y Moulton. Se indica que la forma del ternario 1 Butanol-2 Butanona-Agua, debe influir en la superficie de saturación, apartando su forma real de la que cabría esperar según la predicción de Chang y Moulton.

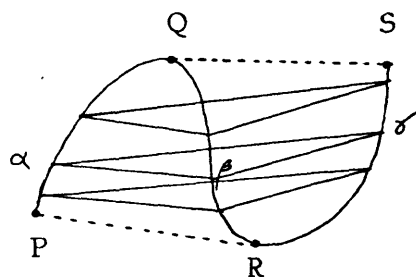
Se comprueba la no existencia de planos de reparto.

El sistema tiene interés industrial en la extracción de ácido fosfórico en disolución acuosa, mediante los disolventes 1 butanol y 2 butanona.

1.2 SISTEMAS CON TRES FASES LIQUIDAS

En los sistemas que presentan región trifásica coexisten además zonas correspondientes a dos fases y a una sola fase. Su estudio es, por lo tanto, mucho más complicado que el de los sistemas en los que la región heterogénea sólo se refiere a dos fases líquidas.

Si se considera la representación tetraédrica, una mezcla que se separe en tres fases líquidas α , β , γ , en orden de densidad creciente, corresponde a un punto interior a un triángulo $\alpha - \beta - \gamma$, como los esquematizados en la figura.



Cualquier composición global, representada por un punto interior al citado triángulo, se separa en tres fases, cuya composición, está representada por los vértices o nodos. La región trifásica toma la forma de infinitos triángulos irregulares cerrados en el espacio, cuyos vértices evolucionan a lo largo de una curva continua denominada curva de coe-

xistencia trifásica. Los triángulos extremos que delimitan la región trifásica, degeneran en dos rectas de reparto, SQ y RP; estas rectas dan los puntos críticos finales donde dos de las fases (α y β en Q y β y γ en R) están en equilibrio con la fase remanente.

Debido a la gran dificultad experimental que supone el análisis de todas las regiones, en estos sistemas, los estudios experimentales existentes se refieren, la mayoría de ellos, únicamente a la zona trifásica, no caracterizándose toda la región heterogénea.

A continuación se presenta un resumen para cada uno de los sistemas de tres fases líquidas que se han recopilado de la bibliografía.

ACETONITRILLO-AGUA-BENCENO-HEPTANO

SULFOLANO-AGUA-BENCENO-HEPTANO

Hartwing y col. (1955)

Estos dos sistemas fueron estudiados de forma similar. Se caracterizó la zona heterogénea mediante el análisis de 18 mezclas globales cuaternarias, seleccionadas con relación no hidrocarburo/hidrocarburo = 1. Para el sistema Acetonitrilo-Agua-Benceno-Heptano, de las mezclas analizadas, 6 se separan en dos fases y 12 en tres fases. Para el sistema Sulfolano-Agua-Benceno-Heptano, sólo una mezcla se separa en tres fases líquidas, teniendo, por consiguiente, este último sistema, una zona trifásica muy reducida. Los resultados se presentan tabulados y, para el primer sistema, se hacen además dos proyecciones de la región trifásica, sobre las caras Acetonitrilo-Agua-Benceno y Acetonitrilo-Agua-Heptano.

AGUA-HEXANO-ANILINA-NITROBENCENO

Nikurashina y col. (1959)

Se estudia únicamente la región trifásica. Para ello se consideran tres planos cuaternarios con un contenido de agua constante, 25, 50 y 75 % respectivamente. En cada uno de dichos planos se encuentran los límites de solubilidad de la zona trifásica y la dirección de algunos triángulos nodales. El análisis se realiza aplicando un método basado exclusivamente en la medida de propiedades físicas. Los resultados se presentan tabulados. Asimismo, se representan las secciones analizadas, dibujando la curva límite de la región trifásica y la intersección de algunos triángulos nodales con las citadas secciones del tetraedro. También se representa, de forma cualitativa, la región trifásica en un modelo espacial. Se hace una discusión sobre la influencia de los nodos en los sistemas ternarios, en la dirección de los triángulos trifásicos del sistema cuaternario.

AGUA-HEXANO-FENOL-PIRIDINA

Miasnikova y col. (1969)

Se hace un estudio teórico sobre la influencia que tiene la composición del par binario inmiscible en los sistemas del tipo 1, sobre la temperatura a la que una zona trifásica se transforma en bifásica. El estudio se refiere a secciones definidas del tetraedro. Se aplica a una sección con una proporción del 25 % de hexano. Los resultados se presentan tabulados y en forma gráfica.

NITROMETANO-ALCOHOL NONILICO-ALCOHOL DECILICO-AGUA

Sazanov y col. (1977)

Se estudian las proyecciones isotermas a 40, 46 y 50 °C. Se determinan los planos Nitrometano-Agua-Alcohol Nonílico/Alcohol decílico = 4/1, 3/2, 2/3, 1/4. Además se consideran secciones con contenido de agua constante. Los resultados se presentan tabulados. Se discuten las conversiones entre zonas bifásicas, trifásicas y monofásicas, en función de la temperatura.

NITROMETANO-ALCOHOL NONILICO-AGUA-NAFTALENO

Sazanov y Chernysheva (1978,1979)

El sistema presenta tres fases líquidas y una fase sólida. Se estudia a varias temperaturas, las solubilidades y composiciones de las fases en equilibrio. Se presenta la configuración espacial de cada una de las zonas diferenciadas, monofásica, bifásica, trifásica y fase sólida, dentro de la región heterogénea. Esta configuración se estudia a 20, 23 y 30 °C. Se hace una descripción detallada de las peculiaridades que se observan en las conversiones entre fases con la temperatura.

AGUA-ACETONITRILLO-BENCENO-HEXANO

Bocko (1980)

Este sistema es muy similar a uno de los estudiados por Hartwing y col. (1955), con la única variación de sustituir heptano por hexano. Se estudia a 65 °C. Se analizan 16 mezclas de la región trifásica, partiendo de composiciones globales centradas en los triángulos nodales. Los resultados se presentan tabulados y se hacen dos gráficas. En una representación se proyectan los triángulos - trifásicos sobre la cara Agua-Acetonitrilo-Hexano. En la otra, se hace la proyección sobre un plano paralelo a las aristas Agua-Hexano y Acetonitrilo-Benceno de la representación tetraédrica. Se hace una discusión sobre la composición y temperatura a la que se alcanza el punto tricrítico, estimandose en unos 90 °C.

A P E N D I C E 2

METODOS DE CALCULO GEOMETRICO EMPLEADOS EN LA PRESENTE INVESTIGACION

2.1 CALCULO DE LAS COORDENADAS DE UN PUNTO PERTENE- CIENTE A UN PLANO QUE ES PERPENDICULAR A UNA A— RISTA DEL TETRAEDRO

Para obtener las coordenadas, x e y , de un punto P en el interior de un tetraedro $A B C D$, del que se conoce su composición y que pertenece a un plano STV , figura A1, se sigue el siguiente razonamiento :

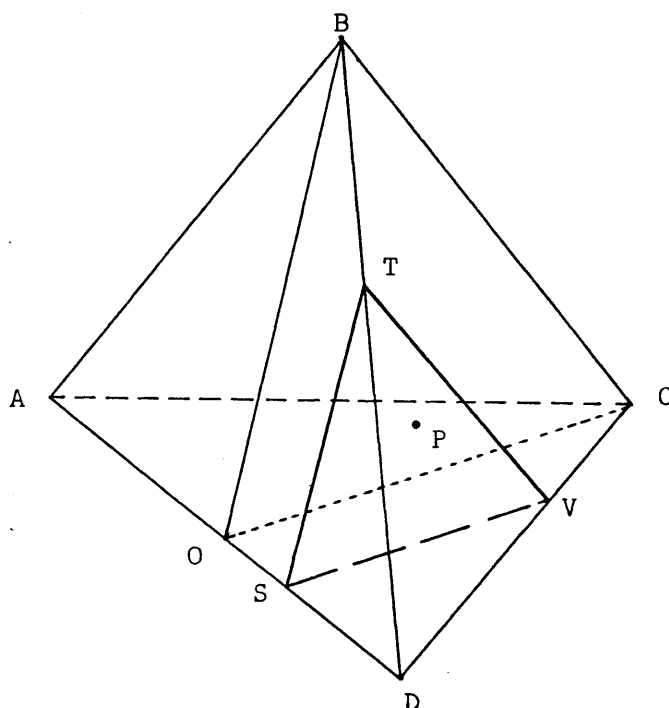


Figura A.1 Punto en el interior de un triángulo perpendicular a la arista AD.

Se supone un hipotético triángulo equilátero $S_1 T_1 V_1$, del que, - mediante una apropiada reducción en la altura, resulte el triángulo STV .

S_1 representa una mezcla de $A+D$ en la misma proporción que en S .

T_1 representa una mezcla de $B+D$ en la misma proporción que en T .

V_1 representa una mezcla de $C+D$ en la misma proporción que en V .

En dicho triángulo equilátero, la composición de un punto P_1 , en función de la composición de los vértices, es proporcional a las perpendicular-

res trazadas desde dicho punto a los lados .

De la figura A2 , donde se representa el triángulo $S_1T_1V_1$ con el origen de coordenadas en el vértice S_1 , se deduce, para las coordenadas x_1, y_1 del punto P_1 :

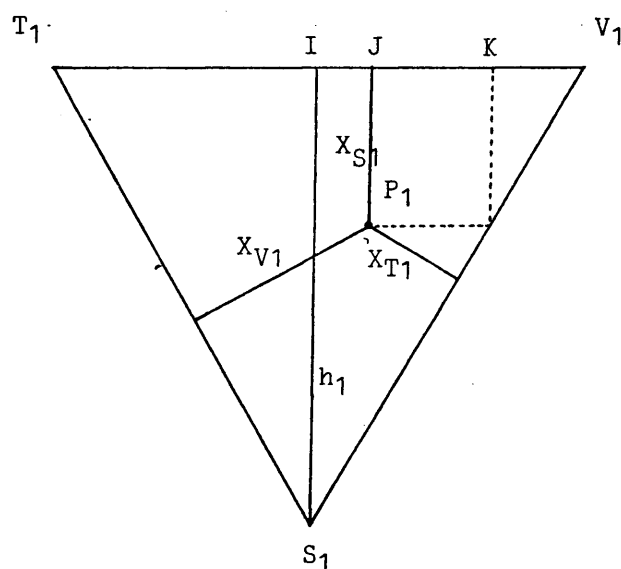


Figura A.2 Composición del punto P_1 dada por las distancias a los lados del triángulo equilátero $S_1T_1V_1$.

$$x_1 = IV_1 - JK - KV_1 = \frac{h_1}{\sqrt{3}} - \frac{2X_{T_1}}{\sqrt{3}} - \frac{X_{S_1}}{\sqrt{3}} = \frac{h_1}{\sqrt{3}} \left(1 - \frac{X_{S_1}}{h_1} - \frac{2X_{T_1}}{h_1} \right) \quad (1)$$

$$y_1 = h_1 - X_{S_1} = h_1 \left(1 - \frac{X_{S_1}}{h_1} \right) \quad (2)$$

Si X_{S_1} y X_{T_1} vienen expresados en tanto por ciento en peso .

$$x = \frac{h_1}{\sqrt{3}} \left(1 - \frac{X_{S_1}}{100} - \frac{2 X_{T_1}}{100} \right) \quad (3)$$

$$y = h \left(1 - \frac{X_{S_1}}{100} \right) \quad (4)$$

Si ahora mediante una reducci3n en la altura se pasa del triángulo equilátero con altura h , al triángulo real con altura h , tal como se indica en la figura A3, las coordenadas del punto P quedan determinadas por

$$x = x_1 = \frac{h_1}{\sqrt{3}} \left(1 - \frac{X_{S_1}}{100} - \frac{2 X_{T_1}}{100} \right) \quad (5)$$

$$y = \frac{h}{h_1} y_1 = h_1 \frac{h}{h_1} \left(1 - \frac{X_{S_1}}{100} \right) = h \left(1 - \frac{X_{S_1}}{100} \right) \quad (6)$$

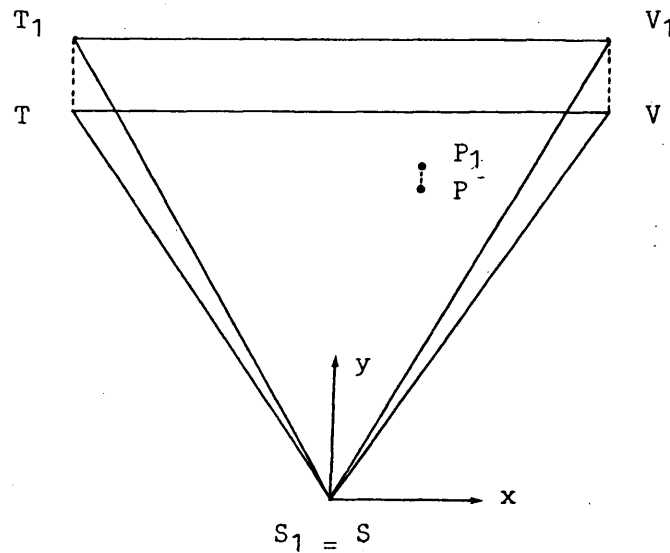


Figura A.3 Transformación del triángulo equilátero $S_1T_1V_1$ al triángulo isósceles real STV .

Tanto h_1 como h se pueden relacionar con la longitud l de uno de los lados iguales del triángulo STV. En efecto, tal como se puede apreciar en la figura A1, el triángulo STV es paralelo, y por tanto semejante, al triángulo formado por los vértices B y C y el punto medio O de la arista A-D.

Para el triángulo OBC, si L es la arista del tetraedro, sus dimensiones son $OB = \frac{\sqrt{3}}{2} L$, $BC = L$ y $CO = \frac{\sqrt{3}}{2} L$ por tanto, las dimensiones de STV son $ST = l$, $TV = \frac{2}{\sqrt{3}} l$ y $VS = l$.

Así pues se deduce que

$$h = \sqrt{\frac{2}{3}} l \quad (7)$$

$$h = l \quad (8)$$

sustituyendo en (5) y (6)

$$x = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(1 - \frac{X_{S_1}}{100} - \frac{2 X_{T_1}}{100} \right) \quad (9)$$

$$y = \sqrt{\frac{2}{3}} l \left(1 - \frac{X_{S_1}}{100} \right) \quad (10)$$

Las ecuaciones (9) y (10) permiten situar cada punto conociendo los porcentajes en peso referidos a los vértices S y T. Como los datos de solubilidad vienen en función de los porcentajes en peso seco de los componentes puros, se debe buscar una relación que permita expresar X_{S_1} y X_{T_1} en función de las composiciones de los vértices del tetraedro. Se considera para ello la cara del tetraedro sobre la que están situados los puntos S y T, tal como se indica en la figura A4.

La posición de S viene determinada por $\frac{X_D}{X_A} = \frac{d}{a} \quad (11)$

y la posición de T " " $\frac{X_B}{X_D} = \frac{TD}{TB} \quad (12)$

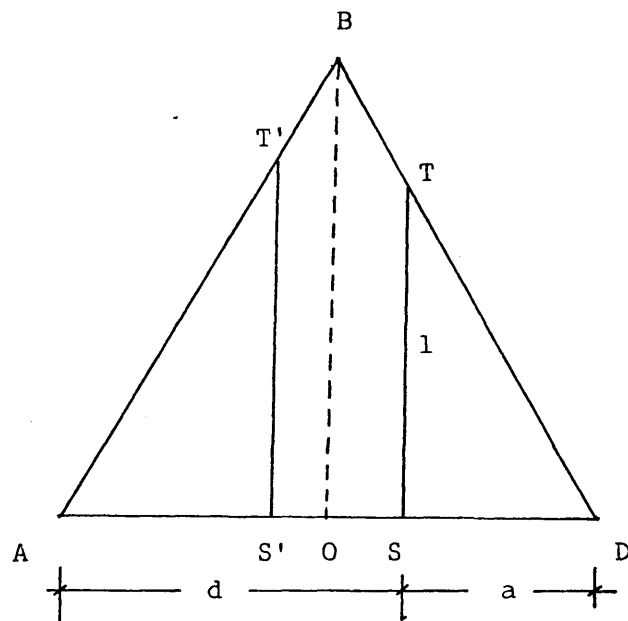


Figura A.4 Cara triangular ABD del tetraédro

Además,

$$TD = \frac{a}{\cos 60} = 2a \quad (13)$$

Con lo que

$$TB = (a + d) - TD = d - a \quad (14)$$

sustituyendo (13) y (14) en (12)

$$\frac{X_B}{X_D} = \frac{2a}{d-a} \quad (15)$$

Por tanto, teniendo en cuenta (11) y (15)

$$X_{S_c} = X_A + X_D = X_A + \frac{d}{a} X_A = X_A \left(\frac{a+d}{a} \right) \quad (16)$$

$$X_{I_c} = X_B + X_D = X_B + \frac{d-a}{2a} X_B = X_B \left(\frac{a+d}{2a} \right) \quad (17)$$

sustituyendo en (9) y (10)

$$x = \frac{a+d}{\sqrt{3} a} l \left(\frac{a}{a+d} - \frac{X_A}{100} - \frac{X_B}{100} \right) \quad (18)$$

$$y = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{a+d}{a} l \left(\frac{a}{a+d} - \frac{X_A}{100} \right) \quad (19)$$

Teniendo en cuenta que

$$a + d = \text{arista del tetraedro} = L \quad (20)$$

$$l = \sqrt{3} a \quad (21)$$

y llamando

$$\frac{a}{a+d} = \left(\frac{\% A}{\% A + \% D} \right)_{\text{en } S} = r \quad (22)$$

$$\text{queda } x = L \left(r - \frac{X_A}{100} - \frac{X_B}{100} \right) \quad (23)$$

$$y = \sqrt{2} L \left(r - \frac{X_A}{100} \right) \quad (24)$$

Las ecuaciones (23) y (24) son válidas para planos en los que $r \leq 0.5$, pues se comprende que para $r > 0.5$ los planos están situados a la izquierda del punto O de la figura A4, por lo que el punto T ya no representa una mezcla de B + D sino de A + B.

Mediante un razonamiento sobre los puntos S' y T' de la figura A4, similar al realizado sobre S y T se llega a

$$x = L \left((1-r) - \frac{X_D}{100} - \frac{X_B}{100} \right) \quad (25)$$

$$y = \sqrt{2} L \left((1-r) - \frac{X_D}{100} \right) \quad (26)$$

Las ecuaciones (25) y (26) se utilizan para valores de $r > 0.5$

Determinando la composición de los puntos que pertenecen a cada uno de los planos perpendiculares a la arista AD, de la forma especificada en el apartado 4.2.2 y utilizando las ecuaciones (23), (24), (25) y (26), se obtienen los datos de las tablas siguientes.

Tabla A.1 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acatona-Acido Acético-Cloroformo, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo, plano definido por $r = 0.20$, Longitud de la arista $40/\sqrt{3}$ mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	%Ac.Acético	% Cloroformo	x	y
Agua-Acetona-Cloroformo	2.0	36.0	-	62.0	-4.16	5.82
Agua- M_1 - Cloroformo	3.1	26.8	6.7	63.4	-2.29	5.52
Agua- M_2 - Cloroformo	4.1	18.9	12.6	64.4	-0.69	5.19
Agua- M_3 - Cloroformo	4.7	12.3	18.5	64.5	0.69	5.00
Agua- M_4 - Cloroformo	5.2	6.0	23.8	65.0	2.03	4.83
Agua-Ac, Acético-Cloroformo	5.5	-	28.7	65.8	3.35	4.74

Tabla A.2 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo. Plano definido por $r = 0.25$. Longitud de la arista $40/\sqrt{3}$ mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% Ac.Acético	% Cloroformo	x	y
Agua-Acetona-Cloroformo	3.2	43.5	-	53.3	-5.01	7.12
Agua- M_1 - Cloroformo	5.0	32.0	8.0	55.0	-2.77	6.53
Agua- M_2 - Cloroformo	6.2	22.5	15.0	56.3	-0.85	6.14
Agua- M_3 - Cloroformo	7.0	14.4	21.6	57.0	0.83	5.88
Agua- M_4 - Cloroformo	8.0	6.8	27.2	58.0	2.36	5.55
Agua- Ac.Acético-Cloroformo	8.5	-	33.2	58.3	3.81	5.39

Tabla A.3 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo. Plano definido por $r = 0.35$. Longitud de la arista = $40\sqrt{3}$ mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% Ac. Acético	% Cloroformo	x	y
Agua-Acetona-Cloroformo	7.3	55.8	-	36.9	-6.49	9.05
Agua- M_1 - Cloroformo	10.3	39.4	9.9	40.4	-3.39	8.07
Agua- M_2 - Cloroformo	12.1	27.5	18.4	42.0	-1.06	7.48
Agua- M_3 - Cloroformo	13.3	16.9	25.3	44.5	1.11	7.09
Agua- M_4 - Cloroformo	14.1	8.3	33.4	44.2	2.91	6.83
Agua-Ac. Acético-Cloroformo	14.3	-	40.7	45.0	4.78	6.76

Tabla A.4 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo, Plano definido por $r = 0.50$, Longitud de la arista = $40/\sqrt{3}$ mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% Ac. Acético	% Cloroformo	x	y
Agua-Acetona-Cloroformo	19.8	60.4	-	19.8	-6.97	9.86
Agua- M_1 - Cloroformo	22.9	43.3	10.9	22.9	-3.74	8.85
Agua- M_2 - Cloroformo	24.4	30.7	20.5	24.4	-1.18	8.36
Agua- M_3 - Cloroformo	25.2	19.8	29.8	25.2	1.15	8.10
Agua- M_4 - Cloroformo	25.8	9.7	38.7	25.8	3.35	7.90
Agua-Ac. Acético-Cloroformo	25.6	-	48.8	25.6	5.63	7.97

Tabla A.5 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo. Plano definido por $r = 0.65$. Longitud de la arista = $40/\sqrt{3}$ mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% Ac. Acético	% Cloroformo	x	y
Agua-Acetona-Cloroformo	38.7	52.9	-	8.4	-6.07	8.69
Agua- M_1 - Cloroformo	39.7	40.6	10.2	9.5	-3.49	8.33
Agua- M_2 - Cloroformo	40.3	29.6	19.8	10.3	-1.13	8.07
Agua- M_3 - Cloroformo	40.8	19.4	29.2	10.6	1.15	7.97
Agua- M_4 - Cloroformo	41.0	9.6	38.4	11.0	3.33	7.84
Agua-Ac. Acético-Cloroformo	41.0	-	48.0	11.0	5.54	7.84

Tabla A.6 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-

-Cloroformo, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo. Plano

definido por $r = 0.75$. Longitud de la arista = $40/\sqrt{3}$ mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% Ac. Acético	% Cloroformo	x	y
Agua-Acetona-Cloroformo	53.4	43.2	-	3.4	-4.99	7.05
Agua- M_1 - Cloroformo	53.9	33.8	8.4	3.9	-2.93	6.89
Agua- M_2 - Cloroformo	54.0	25.0	16.7	4.3	-0.99	6.76
Agua- M_3 - Cloroformo	54.2	16.5	24.7	4.6	0.90	6.66
Agua- M_4 - Cloroformo	54.9	8.0	32.2	4.9	2.79	6.56
Agua-Ac. Acético-Cloroformo	54.9	-	39.9	5.2	4.57	6.47

Tabla A.7 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Acético-Cloroformo, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo. Plano definido por $r = 0.80$. Longitud de la arista = $40/\sqrt{3}$ mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% Ac. Acético	% Cloroformo	x	y
Agua-Acetona-Cloroformo	61.9	36.1	-	2.0	-4.18	5.88
Agua- M_1 - Cloroformo	62.0	28.7	7.2	2.1	-2.49	5.85
Agua- M_2 - Cloroformo	62.9	20.7	13.8	2.6	-0.76	5.68
Agua- M_3 - Cloroformo	63.0	13.6	20.4	3.0	0.79	5.55
Agua- M_4 - Cloroformo	63.0	6.8	27.0	3.2	2.31	5.49
Agua-Ac. Acético-Cloroformo	63.9	-	32.9	3.2	3.88	5.49

Tabla A.8 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo. Plano definido por $r = 0.20$. Longitud de la arista = $40/\sqrt{3}$ mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% Ac. Propionico	% Cloroformo	x	y
Agua-Acetona-Cloroformo	2.0	36.0	-	62.0	-4.16	5.88
Agua- M_1 - Cloroformo	3.0	27.3	6.8	62.9	-2.38	5.55
Agua- M_2 - Cloroformo	3.7	19.5	13.0	63.8	-0.74	5.32
Agua- M_3 - Cloroformo	3.7	13.0	19.5	63.8	0.76	5.32
Agua- M_4 - Cloroformo	3.8	6.5	25.2	63.9	2.24	5.29
Agua-Ac. Propiónico-Cloroformo	3.6	-	32.4	64.0	3.79	5.36

Tabla A.9 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo.
Plano definido por $r = 0.25$. Longitud de la arista $40/\sqrt{3}$ mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	%Ac.Propiónico	%Cloroformo	x	y
Agua-Acetona-Cloroformo	3.2	43.5	-	53.3	-5.01	7.12
Agua- M_1 - Cloroformo	4.5	32.7	8.2	54.6	-2.82	6.70
Agua- M_2 - Cloroformo	5.4	23.4	15.6	55.6	-0.88	6.40
Agua- M_3 - Cloroformo	5.6	15.5	23.3	55.6	0.90	6.34
Agua- M_4 - Cloroformo	6.0	7.6	30.4	56.0	2.63	6.21
Agua-Ac. Propiónico-Cloroformo	6.0	-	37.9	56.1	4.39	6.21

Tabla A.10 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo.
Plano definido por $r = 0.35$. Longitud de la arista = $40/\sqrt{3}$ mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% Ac. Propiónico	% Cloroformo	x	y
Agua-Acetona-Cloroformo	7.3	55.8	-	36.9	-6.49	9.05
Agua- M_1 - Cloroformo	9.3	41.3	10.3	39.1	-3.60	8.39
Agua- M_2 - Cloroformo	10.5	29.3	19.5	40.7	-1.11	8.00
Agua- M_3 - Cloroformo	11.4	18.9	28.4	41.3	1.09	7.71
Agua- M_4 - Cloroformo	12.2	9.2	36.6	42.0	3.14	7.45
Agua-Ac. Propiónico-Cloroformo	13.1	-	43.9	43.0	5.06	7.15

Tabla A.11 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo. Plano definido por $r = 0.50$. Longitud de la arista = $40/\sqrt{3}$ mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	%Ac.Propiónico	% Cloroformo	x	y
Agua-Acetona-Cloroformo	19.8	60.4	-	19.8	-6.97	9.86
Agua-M ₁ - Cloroformo	21.9	44.9	11.3	21.9	-3.88	9.18
Agua-M ₂ - Cloroformo	23.3	32.0	21.4	23.3	-1.22	8.72
Agua-M ₃ - Cloroformo	24.5	20.4	30.6	24.5	1.18	8.33
Agua-M ₄ - Cloroformo	26.1	9.6	38.2	26.1	3.30	7.81
Agua-Ac.Propiónico-Cloroformo	27.6	-	44.8	27.6	5.17	7.32

Tabla A.12 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo. Plano definido por $r = 0.65$. Longitud de la arista $= 40/\sqrt{3}$ mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% Ac.Propiónico	% Cloroformo	x	y
Agua-Acetona-Cloroformo	38.7	52.9	-	8.4	-6.07	8.69
Agua- M_1 - Cloroformo	39.9	40.2	10.1	9.8	-3.46	8.23
Agua- M_2 - Cloroformo	41.2	28.5	19.0	11.3	-1.11	7.74
Agua- M_3 - Cloroformo	42.1	18.2	27.4	12.3	1.04	7.41
Agua- M_4 - Cloroformo	43.5	8.6	34.4	13.5	2.98	7.02
Agua-Ac.Propiónico-Cloroformo	45.0	-	40.6	14.4	4.76	6.73

Tabla A.13 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo.
Plano definido por $r = 0.75$. Longitud de la arista = $40/\sqrt{3}$ mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% Ac.Propiónico	% Cloroformo	x	y
Agua-Acetona-Cloroformo	53.4	43.2	-	3.4	-4.99	7.05
Agua- M_1 - Cloroformo	53.9	33.4	8.4	4.3	-2.93	6.76
Agua- M_2 - Cloroformo	55.0	24.0	16.0	5.0	-0.92	6.53
Agua- M_3 - Cloroformo	55.6	15.4	23.2	5.8	0.88	6.27
Agua- M_4 - Cloroformo	56.7	7.3	29.3	6.7	2.54	5.98
Agua-Ac.Propiónico-Cloroformo	57.1	--	35.6	7.3	4.09	5.78

Tabla A.14 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-Acido Propiónico-Cloroformo, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-Cloroformo. Plano definido por $r = 0.80$. Longitud de la arista = $40/\sqrt{3}$ mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	%Ac.Propiónico	%Cloroformo	x	y
Agua-Acetona-Cloroformo	61.9	36.1	-	2.0	-4.18	5.88
Agua- M_1 - Cloroformo	62.2	28.3	7.1	2.4	-2.47	5.75
Agua- M_2 - Cloroformo	62.9	20.5	13.6	3.0	-0.81	5.55
Agua- M_3 - Cloroformo	63.3	13.3	19.9	3.5	0.74	5.39
Agua- M_4 - Cloroformo	63.8	6.5	25.8	3.9	2.22	5.26
Agua-Ac.Propiónico-Cloroformo	64.2	-	31.1	4.7	3.53	5.00

Tabla A.15 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-1 Butanol. Plano definido por $r = 0.30$. Longitud de la arista = 50 mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 1 Butanol	x	y
Agua-Acetona-1 Butanol	26.6	7.0	-	66.4	-1.80	2.40
Agua- M_1 - 1 Butanol	26.0	6.2	1.6	66.2	-1.10	2.83
Agua- M_2 - 1 Butanol	25.6	5.2	3.4	65.8	-0.40	3.11
Agua- M_3 - 1 Butanol	25.1	3.9	5.9	65.1	0.50	3.46
Agua- M_4 - 1 Butanol	24.5	2.2	8.7	64.6	1.65	3.89
Agua-1 Propanol - 1 Butanol	23.8	-	12.2	64.0	3.10	4.38

Tabla A.16 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-1 Butanol. Plano definido por $r = 0.40$. Longitud de la arista = 50 mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 1 Butanol	x	y
Agua-Acetona-1 Butanol	34.2	11.4	-	54.4	-2.80	4.10
Agua- M_1 -1 Butanol	33.7	10.0	2.5	53.8	-1.85	4.45
Agua- M_2 -1 Butanol	32.9	8.4	5.6	53.1	-0.65	5.02
Agua- M_3 -1 Butanol	32.2	6.2	9.3	52.3	0.80	5.52
Agua- M_4 -1 Butanol	31.0	3.5	14.2	51.3	2.75	6.36
Agua-1 Propanol-1 Butanol	29.5	-	20.8	49.7	5.25	7.42

Tabla A.17 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-1 Butanol. Plano definido por $r = 0.50$. Longitud de la arista = 50 mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 1 Butanol	x	y
Agua-Acetona - 1 Butanol	43.3	13.4	-	43.3	-3.35	4.74
Agua- M_1 - 1 Butanol	42.7	11.7	2.9	42.7	-2.20	5.16
Agua- M_2 - 1 Butanol	41.9	9.7	6.5	41.9	-0.80	5.73
Agua- M_3 - 1 Butanol	40.7	7.4	11.2	40.7	0.95	6.58
Agua- M_4 - 1 Butanol	39.2	4.3	17.3	39.2	3.25	7.64
Agua -1 Propanol - 1 Butanol	37.0	-	26.0	37.0	6.50	9.19

Tabla A.18 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-1 Butanol. Plano definido por $r = 0.75$. Longitud de la arista = 50 mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 1 Butanol	x	y
Agua-Acetona-1 Butanol	69.1	11.7	-	19.2	-2.95	4.10
Agua- M_1 - 1 Butanol	68.5	10.1	2.5	18.8	-1.95	4.38
Agua- M_2 - 1 Butanol	68.1	8.2	5.5	18.8	-0.70	4.81
Agua- M_3 - 1 Butanol	67.3	6.1	9.1	17.5	0.70	5.30
Agua- M_4 - 1 Butanol	66.4	3.3	13.7	16.6	2.55	5.94
Agua- 1 Propanol -1 Butanol	64.8	-	19.8	15.4	4.80	6.79

Tabla A.19 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-1 Butanol, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-1 Butanol. Plano definido por $r = 0.85$. Longitud de la arista = 50 mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 1 Butanol	x	y
Agua-Acetona - 1 Butanol	81.0	8.1	-	10.9	-2.00	2.90
Agua- M_1 - 1 Butanol	80.6	7.1	1.8	10.5	-1.30	3.18
Agua- M_2 - 1 Butanol	80.2	5.8	3.9	10.1	-0.45	3.46
Agua- M_3 - 1 Butanol	79.8	4.2	6.2	9.8	0.50	3.68
Agua- M_4 - 1 Butanol	79.5	2.2	8.9	9.4	1.70	3.96
Agua- 1 Propanol- 1 Butanol	78.7	-	12.8	8.5	3.25	4.60

Tabla A.20 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-2 Butanona. Plano definido por $r = 0.20$. Longitud de la arista = 100 mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 2 Butanona	x	y
Agua-Acetona-2 Butanona	16.0	8.0	-	76.0	-4.00	5.66
Agua- M_1 - 2 Butanona	16.8	5.2	1.3	76.4	-2.00	4.53
Agua- M_2 - 2 Butanona	17.3	3.2	2.2	77.3	-0.50	3.82
Agua- M_3 - 2 Butanona	17.6	1.9	2.9	77.6	0.50	3.39
Agua- M_4 - 2 Butanona	18.0	0.8	3.4	77.8	1.20	2.83
Agua- 1 Propanol - 2 Butanona	18.2	-	4.1	77.7	1.80	2.55

Tabla A.21 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-2 Butanona. Plano definido por $r = 0.35$. Longitud de la arista = 100 mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 2 Butanona	x	y
Agua-Acetona- 2 Butanona	28.9	12.2	-	58.9	-6.10	8.63
Agua- M_1 - 2 Butanona	29.9	8.2	2.0	59.9	-3.10	7.21
Agua- M_2 - 2 Butanona	30.6	5.3	3.6	61.0	-0.90	6.22
Agua- M_3 - 2 Butanona	31.0	3.2	4.8	60.6	0.80	5.66
Agua- M_4 - 2 Butanona	31.5	1.4	5.7	61.4	2.10	4.95
Agua- 1 Propanol -2 Butanona	31.7	-	6.6	61.7	3.30	4.67

Tabla A.22 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-2 Butanona. Plano no definido por $r = 0.50$. Longitud de la arista = 100 mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 2 Butanona	x	y
Agua-Acetona-2 Butanona	44.2	11.6	-	44.2	-5.80	8.20
Agua- M_1 - 2 Butanona	45.2	7.7	1.9	45.2	-2.90	6.79
Agua- M_2 - 2 Butanona	45.9	4.9	3.3	45.9	-0.80	5.80
Agua- M_3 - 2 Butanona	46.4	2.9	4.3	46.4	0.70	5.09
Agua- M_4 - 2 Butanona	46.7	1.3	5.3	46.7	2.00	4.77
Agua- 1 Propanol-2 Butanona	47.0	-	6.0	47.0	3.00	4.24

Tabla A.23 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-2 Butanona, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-2Butanona. Plano definido por $r = 0.60$. Longitud de la arista = 100 mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 2 Butanona	x	y
Agua-Acetona-2 Butanona	55.1	9.7	-	35.2	-4.90	6.79
Agua- M_1 - 2 Butanona	56.0	6.4	1.6	36.0	-2.40	5.66
Agua- M_2 - 2 Butanona	56.6	4.1	2.7	36.6	-0.70	4.81
Agua- M_3 - 2 Butanona	57.0	2.4	3.6	37.0	0.60	4.24
Agua- M_4 - 2 Butanona	57.2	1.1	4.4	37.3	1.60	3.82
Agua- 1 Propanol -2 Butanona	57.5	-	4.9	37.6	2.40	3.39

Tabla A.24 Puntos de corte de las curvas de solubilidad del sistema Agua-Acetona-1 Propanol-

-2 Butanona, con distintos planos perpendiculares a la arista Agua-2 Butanona. Plano definido por $r = 0.70$. Longitud de la arista = 100 mm.

Línea de solubilidad correspondiente al plano	COMPOSICION DEL PUNTO				COORDENADAS DEL PUNTO	
	% Agua	% Acetona	% 1 Propanol	% 2 Butanona	x	y
Agua-Acetona - 2 Butanona	67.6	4.7	-	27.7	-2.40	3.25
Agua- M_1 - 2 Butanona	68.0	3.1	0.8	28.1	-1.20	2.68
Agua- M_2 - 2 Butanona	68.4	1.9	1.3	28.4	-0.30	2.26
Agua- M_3 - 2 Butanona	68.5	1.2	1.8	28.5	0.30	2.12
Agua- M_4 - 2 Butanona	68.6	0.5	2.2	28.7	0.80	1.83
Agua- 1 Propanol- 2 Butanona	68.8	-	2.4	28.8	1.20	1.70

2.2 METODOS PARA CALCULAR LAS RECTAS DE REPARTO CUATERNARIAS, APLICANDO LAS PREDICCIONES GEOMETRICAS DE BRANCKER, HUNTER Y NASH

Basandose en los supuestos de predicción de Brancker, Hunter y Nash (1940), se han propuesto varios métodos para calcular las composiciones de equilibrio de una mezcla cuaternaria, a partir de datos ternarios. Los procedimientos propuestos son de dos tipos, gráficos y analíticos. Los métodos gráficos son los de Hunter (1942), Smith (1944), Cruickshank y col (1950), y, Brancker (1950), mientras que los métodos analíticos fueron propuestos por Weigand (1943) y Crespi (1950).

Los métodos de Hunter y Brancker, utilizan coordenadas triangulares, lo que representa una gran dificultad cuando se quiere ampliar escalas. El método de Smith precisa de una gran cantidad de datos experimentales cuaternarios, y, su exactitud, ha sido cuestionada por otros autores (Solomko y col. (1962)). El método de Cruickshank utiliza coordenadas rectangulares en combinación con proyecciones triangulares, que representan un laborioso trabajo adicional de construcción de gráficas. Los métodos analíticos, Weigand y la modificación de Crespi, suponen que se cumplen simultaneamente las dos correlaciones propuestas por Brancker, Hunter y Nash, relativas a la superficie de solubilidad y rectas de reparto, por lo que no permiten realizar cálculos que utilicen datos experimentales para la superficie de solubilidad.

En este trabajo, comprobada una desviación significativa de la correlación geométrica de la superficie de solubilidad en algunos sistemas, no es posible aplicar los métodos anteriores. Se proponen dos nuevos métodos gráficos en los que se utiliza exclusivamente coordenadas rectangulares y son aplicables según se verifique o no, la predicción para la superficie de saturación.

2.2.1 METODO DE CALCULO ADMITIENDO QUE SE CUMPLEN LOS DOS SUPUESTOS DE PREDICCION DE BRANCKER, HUNTER Y NASH

Considerando el sistema cuaternario A-B-C-D con el par A-D parcialmente miscible, se dispone de las curvas de solubilidad y las rectas de reparto de los sistemas ternarios A-B-D y A-C-D. Las curvas de solubilidad ternarias se representan en las figuras A.5 y A.6. Estas proyecciones se han obtenido por el método de representación descrito en el apartado 4.1.1.1, utilizando para la primera un plano de proyección paralelo a las aristas AD y BC, y para la segunda un plano de proyección paralelo a las aristas AC y BD. Las coordenadas de un punto en función de su composición son, para la representación A.5:

$$x = X_C + X_D$$

$$y = X_A + X_C$$

mientras que para la proyección de la figura A.6:

$$x' = X_C + X_D$$

$$y' = X_B + X_C$$

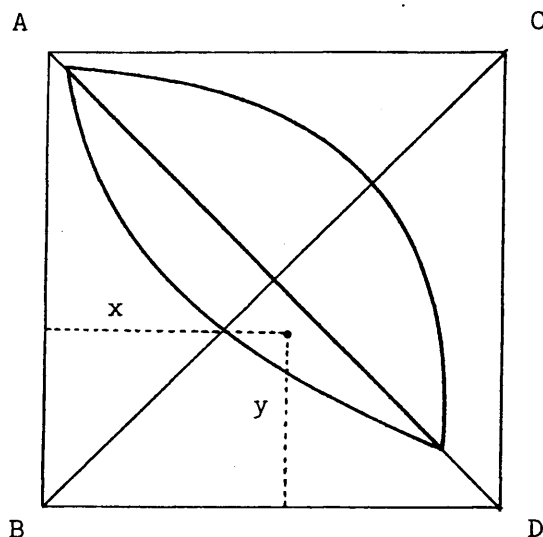


Figura A.5 Proyección sobre un plano paralelo a AD y BC

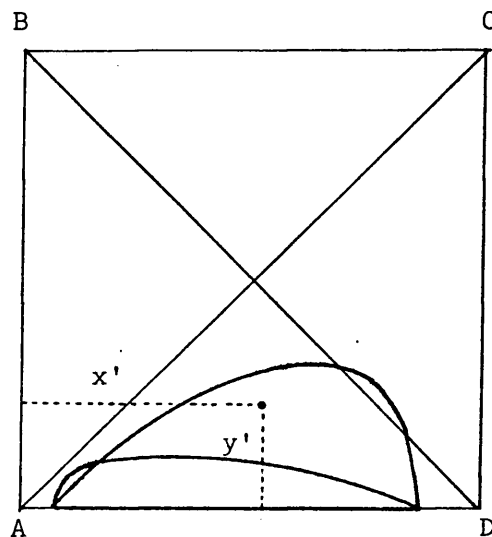


Figura A.6 Proyección sobre un plano paralelo a AC y BD

Los pasos que se siguen son:

- i) Localización de las rectas de reparto ternarias que predicen cada recta de reparto cuaternaria.
- ii) Trazado de la línea que contiene a la recta de reparto cuaternari, en las dos proyecciones de las figuras A.5 y A.6.
- iii) Localización de los puntos extremos de las rectas de reparto cuaternarias.

i) Localización de las rectas ternarias

De cada recta de reparto cuaternaria se conoce el punto de composición global. Situando dicho punto en la figura A.6 y trazando dos rectas que pasen a través de él y los vértices B y C, los puntos de intersección con el plano para el que $X_A = X_D$, dan, para cada uno de los sistemas ternarios el correspondiente punto de mezcla global inicial, tal como se esquematiza en la figura A.7. Conocidos los puntos globales iniciales en cada sistema ternario se obtiene, por interpola

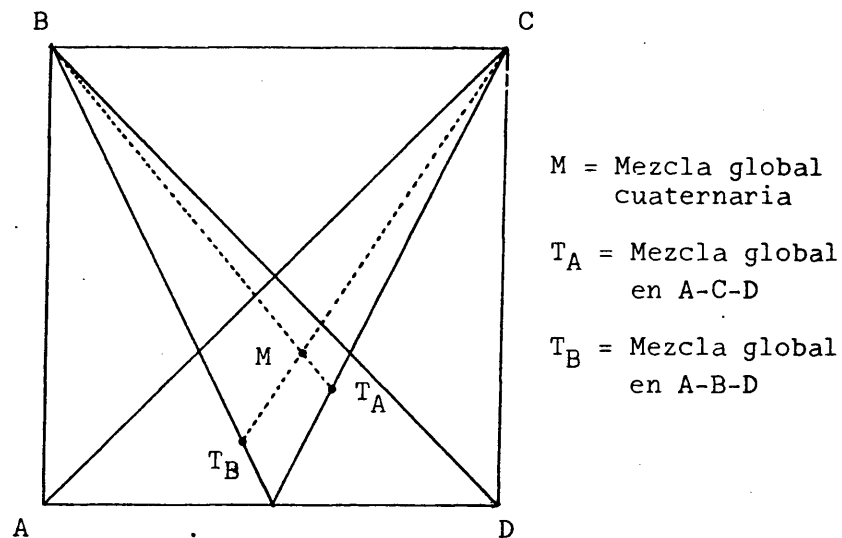


Figura A.7 Localización de los puntos de mezcla global en los sistemas ternarios

ción cada una de las rectas de reparto ternarias.

ii) Trazado de líneas cuaternarias

Las líneas cuaternarias que contienen a las rectas de reparto se obtienen, siguiendo el criterio de predicción, por la intersección de dos triángulos que contienen cada uno de ellos una recta de reparto ternaria y el vértice opuesto, tal como se esquematiza en la figura A.8 y A.9.

iii) Extremos de la recta de reparto cuaternaria

Los extremos de las rectas de reparto cuaternarias estarán situados sobre la superficie de solubilidad. Según la predicción de Brancker, Hunter y Nash, la superficie de solubilidad está formada por rectas que unen los puntos de solubilidad ternarios en que, planos perpendiculares a la arista AD, cortan a las curvas binodales. Esta condición se verificará, para las proyecciones de las figu

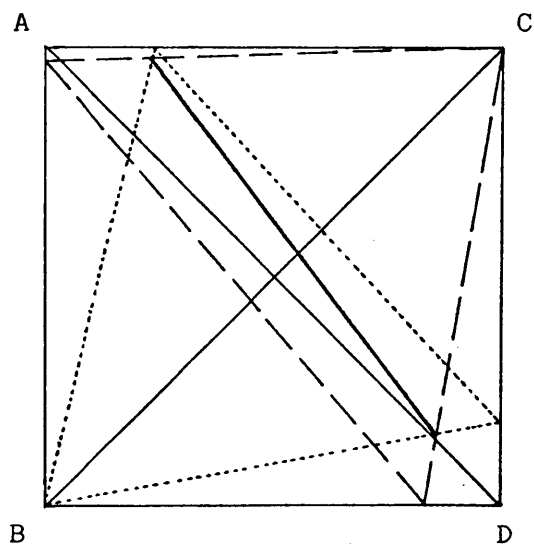


Figura A.8 Línea que contiene a la recta de reparto cuaternaria

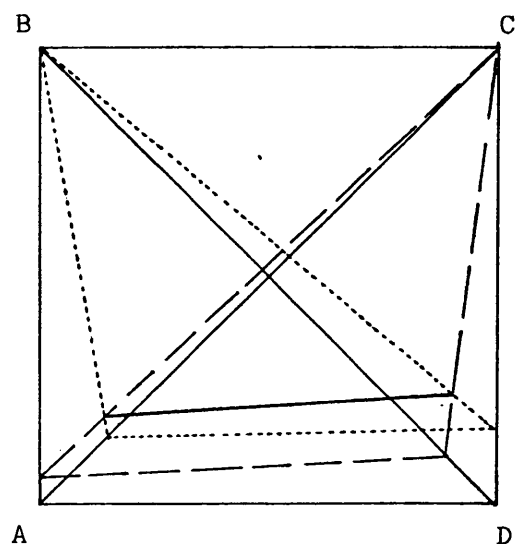


Figura A.9 Línea que contiene a la recta de reparto cuaternaria

ras A.10 y A.11, cuando la línea pq , perteneciente al plano STV , perpendicular a la arista AD , intersecte con la línea cuaternaria en un punto para el que $x = x'$.

Una vez localizados los extremos de las rectas de reparto, a partir de las coordenadas de los puntos leídas en las proyecciones de las figuras A.10 y A.11, se calculan las distintas composiciones de la fase correspondiente.

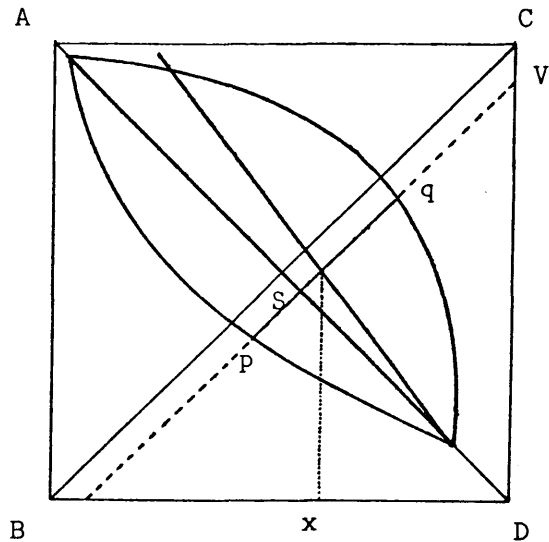


Figura A.10 Extremo de la recta de reparto

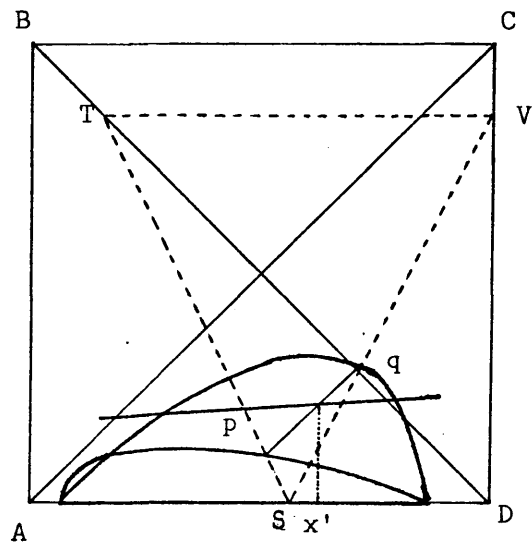


Figura A.11 Extremo de la recta de reparto

2.2.2 METODO DE CALCULO PARA EL CASO QUE NO SE VERIFICA LA PREDICCION RELATIVA A LA SUPERFICIE DE SOLUBILIDAD

Como en el caso anterior, se dispone de las curvas binodales y las rectas de reparto de los sistemas ternarios. Además, se tienen los datos de la superficie de solubilidad que se representan proyectados tal como se esquematiza en la figura A.12 (vease apartado 4.1.1.1). Cada curva de la figura A.12 tiene un valor constante de $Mn = X_C / (X_B + X_C)$, por tanto, se puede construir una gráfica de interpolación en la que se representa Mn frente a y , para una serie de planos perpendiculares a la arista A D. Cada plano perpendicular a la arista A D, viene definido por un valor numérico dado por la posición del punto de corte con la citada arista, $R = \frac{1}{2} (100 + y - x)$. Tomandose el valor de R como parámetro resulta la figura A.13.

El procedimiento a seguir para representar las líneas que contienen a las rectas de reparto cuaternarias, es el mismo que se ha expuesto en el apartado anterior.

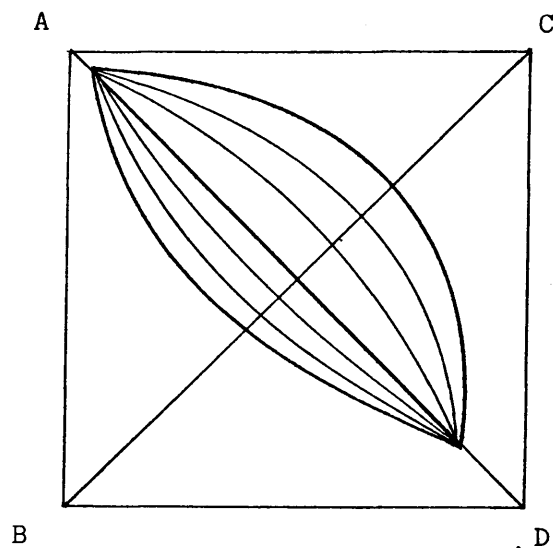


Figura A.12 Superficie de solubilidad del sistema A-B-C-D

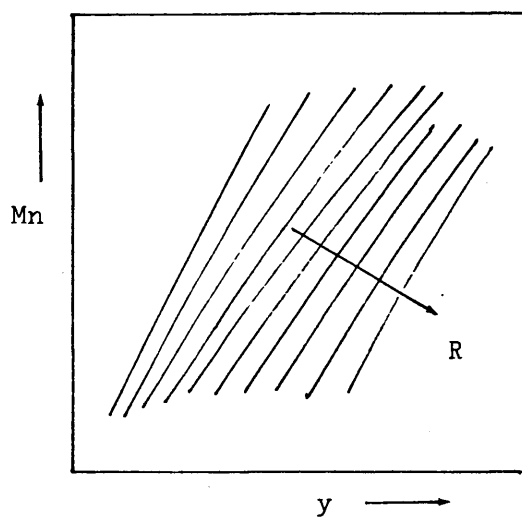


Figura A.13 Gráfica de interpolación

Una vez obtenidas las trazas de las rectas de reparto en proyecciones tales como las esquematizadas en las figuras A.8 y A.9, para localizar los puntos de corte con la superficie de solubilidad, se sigue el siguiente proceso iterativo:

1. Se supone $x = x'$
2. De las gráficas A.8 y A.9 se obtiene y e y'
3. De la gráfica A.13 se obtiene $(Mn)_{\text{gráfico}}$
4. Teniendo en cuenta los valores de x , x' , y , e y' , en función de las composiciones, se obtiene $(Mn)_{\text{calculado}} = (y+x+y'-100)/2y'$
5. Se compara $(Mn)_{\text{gráfico}}$ con $(Mn)_{\text{calculado}}$
6. Cuando $(Mn)_{\text{gr.}} = (Mn)_{\text{cal.}}$, de las coordenadas x , y e y' se deduce la composición correspondiente.

BIBLIOGRAFIA

- ABRAMS, D.S. y PRUSNITZ, J.M. (1975), *AIChE J.*, 21, 116.
- ANDERSON, T.F. y PRAUSNITZ, J.M. (1978), *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17, 561.
- BANCROFT, W.D. y HUBARD, S.S. (1942), *J. Phys. Chem.*, 64, 347.
- BANDROWSKI, J., BZIBZIAK, S. y TRUZCZYNSKI, R. (1970), *Zess. Nauk. Politech. Slask. Chem.*, 53, 79.
- BLACK, C. (1959), *AIChE J.*, 5, 249.
- BOCKO, P. (1980), *Fluid Phase Equilibria*, 4, 137.
- BRANCKER, A.V. (1950), *Nature*, 166, 960.
- BRANCKER, A.V., HUNTER, T.G. y NASH, A.W. (1940), *J. Phys. Chem.*, 44, 683.
- BRANCKER, A.V., HUNTER, T.G. y NASH, A.W. (1941), *Ind. Eng. Chem.*, 33, 880.
- BROWN, T.F. (1948), *Ind. Eng. Chem.*, 40, 103.
- CARNITI, P., CORI, L. y RAGAINI, V. (1978), *Fluid Phase Equilibria*, 2, 39.
- COSTA, E. (1977), "Equilibrio entre Fases". *Notas de Clase. Univ. Comp. de Madrid*.
- CRESPI, M.A. (1951), *Tesis Doctoral. Univ. Comp. de Madrid*.
- CRUIKSHANK, A.J.B., HAERTSCH, N. y HUNTER, T.G. (1950), *Ind. Eng. Chem.*, 42, 2154.
- CUMMING, A.P.C. y MORTON, F. (1953), *J. Appl. Chem. (London)*, 3, 358.
- CHANG, Y.C. y MOULTON, R.W. (1953), *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2350.
- DAWE, R.A., NEWSHAN, D.M.T. y BEEG, S. (1973), *J. Chem. Eng. Data*, 18, 44.
- DERR, E.L. y DEAL, C.H. (1969), *I. Chem. E. Symposium Series*, 32, 3-40.
- FLORY, P.J. (1941), *J. Phys. Chem.*, 9, 660.
- FRANCIS, A.W. (1953), *Ind. Eng. Chem.*, 45, 2789.
- FRANCIS, A.W. (1954), *Ind. Eng. Chem.*, 45, 206.
- FRANCIS, A.W. (1963), "Liquid-Liquid Equilibria". *Interscience, New York*.
- FREDENSLUND, A., GMEHLING, J. y RASMUSSEN, P. (1977), "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC". *Elsevier Scientific Publishing C. Amsterdam*.

- FREDENSLUND, A., JONES, R.L. y PRAUSNITZ, J.M. (1975) AICHe J., 21, 1086.
- FRITZSCHE, R.H. y STOKTON, D.L. (1946), Ind. Eng. Chem., 38, 737.
- FROLOV, A.F., LOGINOVA, M.A. (1968), Zh. Obshch. Khim., 38, 1207.
- FROLOVA, E.A. y FROLOV, A.F. (1969), Russ. J. Phys. Chem., 43, 1474.
- FROLOVA, E.A., LOGINOVA, M.A., FROLOV, A.F. y BEREZKINA, U.A. (1971), Russ. J. Phys. Chem., 45, 646.
- GALAN, M.A. (1979), Tesis Doctoral. Univ. de Barcelona.
- HAND, D.B. (1930), J. Phys. Chem., 34, 1961.
- HARTWING, G.M., HOOD, G.C. y MAYCOCK, R.L. (1955), J. Phys. Chem., 60, 195.
- HAVEL, S. y ANDRLE, V. (1961), Chem. Prumysl., 11, 171.
- HENTY, C.S., McMANAMEY, W.J. y PRINCE, R.G.H. (1964), Chem. Eng. Sci., 14, 148.
- HUGGINS, M.L. (1941), J. Phys. Chem., 9, 440.
- HUNTER, T.G. (1942), Ind. Eng. Chem., 34, 963.
- JOY, D.S. y KYLE, B.G. (1970), Ind. Eng. Chem., Process Desing and Develop., 9, 244.
- KAMAERSKAYA, L.A., NIKURASHINA, N.I., MERTSLIN, R.V. y OSTAPENKO, G.M. (1973), Russ. J. Phys. Chem., 47, 784.
- LEIKOLA, E. (1940), Soumen Kemistilehti, 13B, 13.
- LIEBNITZ, V.E., KONNECKE, H.G. y LIPFERT, G. (1956), J. Prakt. Chem., 4, 311.
- LINEK, J., HLAVATAY, K. y WICHTERLE, I. (1973), Collet. Czech. Chem. Commun, 38, 1840.
- MAGNUSSEN, T., SORENSEN, J.M., RASMUSSEN, P. y FREDENSLUND, A. (1980), Fluid Phase Equilibria, 4, 151.
- MAJOR, C.J. y SWENSON, O.J. (1946), Ind. Eng. Chem., 38, 834.
- MARGULES, M. (1895), Sitzber. And. Wies. Wien. Math. Naturew. Klasse II, 104, 1243.
- McCANTS, J.F., JONES, J.H. y HOPSON, W.H. (1953), Ind. Eng. Chem., 45, 454.
- MERTSLIN, R.V., KAMAEVSKAYA, L.A. y NIKURASHINA, N.I. (1970), Russ. J. Phys. Chem., 44, 44.
- MIELDELBERG, A.W.F., VILLIERS, J.I., MARAIS, I.P., van der WALT, H.R. y RETY, P.M.J. (1961), S. African Ind. Chem., 15, 85.
- MORENO, M. y CRESPI, M.A. (1948), An. Fis. Quim., B, 44, 391.

- MIASNIKOVA, K.P., NIKURASHINA, N.I. y MERTSLIN, R.V. (1959), J. Gen. Chem. USSR, 29, 354.
- NOWAKOWSKA, J., KRETSCHMER, C.B. y WIEBE, R. (1956), Chem. Eng. Data Ser., 1, 42.
- OTERO de la GANDARA, J.L. (1952), An. Fis. Quim., B, 48, 179.
- OTHMER, D.F., CHUDGAR, M.M. y LEVY, S.L. (1952), Ind. Eng. Chem., 44, 1872.
- OTHMER, D.F. y LIANGKU, P. (1960), J. Chem. Eng. Data, 5, 42.
- OTHMER, D.F. y TOBIAS, P.E. (1942), Ind. Eng. Chem., 34, 690.
- POWERS, J.E. (1954), Chem. Eng. Progress, Process Design, 50, 291.
- PRATT, H.R.C. y GLOVER, S. T. (1946), Trans. Inst. Chem. Engrs., 24, 54.
- PRINCE, A. (1966), "Alloy Phase Equilibria", Elsevier Publishing. C. Amsterdam.
- PRINCE, R.G.H. (1954), Chem. Eng. Sci., 3, 175.
- PRINCE, R.G.H. y HUNTER, T.G. (1957), Chem. Eng. Sci., 6, 245.
- PRUTTON, C.F., WALSH, H.T.J. y DESAI, A.H. (1950), Ind. Eng. Chem., 42, 1210.
- REDLICH, O. y KISTER, A.T. (1948), Ind. Eng. Chem., 40, 345.
- RENON, M. y PRAUSNITZ, J.M. (1968), AIChE J., 12, 678.
- REUS, F. (1978), Tesina de Licenciatura. Fac. de Ciencias. Alicante.
- RIEBLING, R.W. y CONTI, J.J. (1967), Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 6, 364.
- RIGAMONTI, R., VACCARINO, C. y DUZZI, A. (1951), Chim. e Ind. (Milán), 33, 619.
- RIUS, A. y MORENO, J. M. (1947), An. Fis. Quim., B, 43, 123.
- RUIZ, F., PRATS, D. y GOMIS, V. (1980), Com. XVIII Reunión Bienal de Fis. y Quim., N 31.14. Burgos.
- SAZANOV, V.P. y CHERNYSHEVA, M.F. (1978), Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 51, 11019.
- SAZANOV, V.P. y CHERNYSHEVA, M.F. (1979), Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 52, 2572.
- SAZANOV, V.P. y GROMAKOVSKAYA, A.G. (1977), VINITI Deposited Doc. N 1487-77.
- SMITH, A.S. y BRAUN, T.B. (1945), Ind. Eng. Chem., 37, 1047.
- SMITH, A.S. y FUNK, J.E. (1944), Trans. Am. Inst. Engrs., 40, 211.
- SMITH, J.C. (1944), Ind. Eng. Chem., 36, 68.

- SOLOMKO, V.P., PANASYUK, V.D. y ZELENSKAYA, A.M. (1962), J. Appl. Chem. URSS, 35, 602.
- SORENSEN, J.M. y ARLT, W. (1979), "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Binary Systems". DECHEMA Chem. Data Series, Frankfurt.
- SORENSEN, J.M., MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P. y FREDENSLUND, A. (1979 a), Fluid Phase Equilibria, 2, 297.
- SORENSEN, J.M., MAGNUSSEN, T., RASMUSSEN, P. y FREDENSLUND, A. (1979 b), Fluid Phase Equilibria, 3, 47.
- STEIB, H. (1965), J. Prakt. Chemie, 4, 252.
- TREYBAL, R.E. (1963). "Liquid Extraction". 2ª ed. McGraw-Hill. New York.
- VAN LAAR, J.J. (1910), Zh. Phys. Chem., 72, 723.
- VARTERESSIAN, K.A. y FENSKE, M.R. (1937), Ind. Eng. Chem., 29, 270 .
- WHITEHEAD, K.E. y GEANKOPLIS, C.J. (1955), Ind. Eng. Chem., 47, 2114.
- WIEGAND, J.H. (1943), Ind. Eng. Chem., 15, 380.
- WILSON, G.M. (1964), J. Am. Chem. Soc., 86, 127.

FE DE ERRATAS

En la página 308, entre RIGAMONTI, R. y
RIUS, A. , falta la cita:
RIUS, A. y CRESPI, M.A. (1953), An. Fis. Qim., B, 49, 63.